

Rechnergesteuerter,
konzentrationsgeregelter Kreislaufreaktor
zur kinetischen Untersuchung
heterogen-katalytischer Reaktionen

von
Reinhard Broucek

Erlangen, 1984

Rechnergesteuerter,
konzentrationsgeregelter Kreislaufreaktor
zur kinetischen Untersuchung
heterogen-katalytischer Reaktionen

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt von
Reinhard Broucek

Erlangen, 1984

Als Dissertation genehmigt von
Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

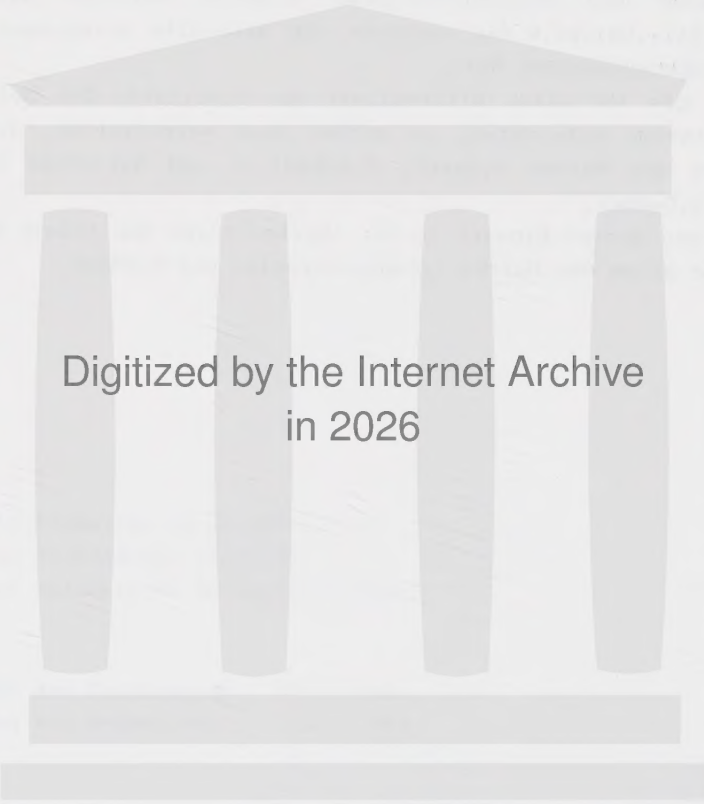
Tag der Einreichung: 11.7.1984
Tag der Promotion: 14.11.1984

Dekan:	Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Hofmann Priv.Do. Dr. W. Bär

Das Thema dieser Arbeit stammt von Herrn Prof.Dr.H.Hofmann. Ihm und Prof.Dr.G.Emig möchte ich für die hilfreiche Betreuung in fachlicher und organisatorischer Hinsicht herzlich danken. Herrn Priv.Doiz.Dr.W.Bär verdanke ich wertvolle Anregungen zum regelungstechnischen Teil.

Ferner bin ich allen Mitarbeitern des Instituts, die bei der Realisierung mitwirkten, zu großem Dank verpflichtet, insbesondere den Herren G.Haupt, K.Schädlich und W.Fischer sowie Herrn G.Dommer.

Für ihren großen Einsatz in der letzten Phase der Arbeit danke ich vor allem den Herren K.Georgakopoulos und W.Röder.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Kreislaufreaktor	5
2.1.1 Grundlagen des Kreislaufreaktors	5
2.1.2 Typen von Kreislaufreaktoren	6
2.1.3 Randbedingungen für den Betrieb von Kreislaufreaktoren.	6
2.2 Konzentrationsregelung	11
2.2.1 Sinn und Zweck der Konzentrationsregelung	11
2.2.2 Methoden der Konzentrationsregelung	12
2.2.2.1 Ansteuerung eines neuen Versuchspunktes	15
2.2.2.2 Einhaltung des stationären Zustands	16
2.3 Modellierung	26
2.3.1 Aufstellen geeigneter Modelle	26
2.3.2 Beurteilung von Modellen	28
2.4 Versuchsplanung mit statistischen Methoden	30
2.4.1 Faktorpläne	30
2.4.2 Sequentielle statistische Versuchspläne	31
2.4.2.1 Sequentielle Versuchspläne zur Modelldiskriminierung	33
2.4.2.2 Erweiterungen der Kriterien zur Modelldiskriminierung auf beliebig viele Modelle und Mehrfachantworten	35
2.4.2.3 Versuchsplanungskriterien zur Parameterpräzisierung	38
2.4.2.4 Ermittlung der optimalen Einstellwerte nach einem sequentiellen Versuchsplanungs- kriterium	40
2.4.2.5 Kritik und Modifikationen der sequentiellen Versuchsplanungskriterien	40
2.5 Auswertung der Experimente	43
2.5.1 Bestimmung der Modellparameter	43
2.5.1.1 Suchverfahren	44
2.5.1.2 Gauß-Newton-Verfahren	45
2.5.2 Beurteilung der Ergebnisse	48
2.5.2.1 Vertrauensbereiche der Parameter	48
2.5.2.2 Korrelationsmatrix der Parameter	50
3. Realisierung des Konzepts	52
3.1 Untersuchte Reaktion	52
3.2 Apparatur	54
3.2.1 Dosierung	54
3.2.2 Reaktor	57
3.2.3 Analyse	57
3.3 Rechner mit Peripherie	59
3.4 Software	61
3.4.1 Programme zur Durchführung der sequentiellen Versuchsplanungsstrategien	61
3.4.1.1 Sequentielle Versuchsplanung	64

3.4.1.2 Versuchsdurchführung	66
3.4.1.3 Versuchsauswertung	68
3.4.2 Software zur Anlagensteuerung und Meßwerterfassung	70
3.4.2.1 Ansteuern der Schnittstellen	71
3.4.2.2 Protokollierung der Meßwerte	74
3.4.2.3 Software zur Überwachung des Versuchsbetriebs	75
3.4.3 Datenarchivierung und -weiterverarbeitung	75
3.4.3.1 Aufbau der Datenarchivierung	76
3.4.3.2 Weiterverarbeitung der Daten	77
3.4.4 Software zum Kalibrieren der Schnittstellen	79
4. Experimente	82
4.1 Vorbereitungen	82
4.1.1 Kalibrierung der Instrumente	82
4.1.1.1 Dosierung und Analysengerät	82
4.1.1.2 Thermoelemente	85
4.1.2 Überprüfung der Gradientenfreiheit	85
4.1.3 Bestimmung der Einflußgrößen der Reaktionsgeschwindigkeit und Aufstellen der Modelle	88
4.2 Sequentielle Versuchsplanung zur Modelldiskriminierung	92
4.2.1 Vergleich der drei Versuchsplanungskriterien zur Modelldiskriminierung	94
4.2.2 Versuchspläne auf höheren Temperaturniveaus	102
4.2.3 Kritik an den statistisch begründeten Versuchsplanungskriterien	108
4.2.4 Versuchspläne mit Unterdrückung der Wiederholversuche	109
4.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Einstellvariablen	112
4.4 Aktivitätsverhalten des Katalysators	121
4.5 Beurteilung der Modellparameterwerte	123
5. Kritik und Verbesserungsvorschläge	128
5.1 Konzentrationsregelung	128
5.2 Sequentielle Versuchsplanung und -auswertung	128
5.3 Rechner	130
5.4 Software	130
5.5 Apparatur	131
5.6 Experimente	133
Zusammenfassung	134
Anhang	136
1. Bestimmung der Verweilzeitverteilung des Kreislaufreaktors	136
2. Abschätzen des Einflusses der Porendiffusion	142
3. Programmlisting zur Rastersuche	144
Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	146
Verzeichnis der Abbildungen	149
Literaturverzeichnis	152

1. Einleitung und Problemstellung

Die Ermittlung der Kinetik heterogen-katalytischer Gasphasenreaktionen und die Entwicklung neuer bzw. Verbesserung bekannter Katalysatoren für technisch interessante chemische Prozesse sind zwei Hauptgebiete der chemischen Reaktionstechnik. Für beide Problemstellungen benötigt der Ingenieur geeignete Laborreaktoren, die ein Studium der chemischen Reaktion bzw. des Verhaltens des Katalysators erlauben.

Zum Screening von Katalysatoren werden Pulsreaktoren eingesetzt, die eine rasche qualitative Beurteilung von Katalysatoren bei Reihenuntersuchungen ermöglichen. Den Bedingungen des industriellen Prozesses kommt demgegenüber ein Studium des Reaktionssystems in einem Integralreaktor am nächsten. Mit ihm können jedoch nur integrale Werte der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden, die noch dazu oft von Stofftransporteinflüssen verfälscht sein können. Zudem erfordert die Modellierung von Integralreaktoren einen komplizierten mathematischen Apparat, der auch die Lösung von partiellen Differentialgleichungen einschließen kann /80/.

Gegenüber dem Integralreaktor bietet der Kreislaufreaktor den Vorzug, daß mit ihm differentielle Werte der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden können. Darüber hinaus ergeben sich bei seiner Modellierung unter gewissen Voraussetzungen einfache algebraische Gleichungen.

Die Ergänzung des Reaktors zu einer automatischen Versuchsanlage durch Anschluß eines rechnergesteuerten Dosier- und Analysensystems erlaubt eine wesentlich bessere Ausnutzung der Anlage gegenüber dem herkömmlichen manuellen Einstellen der Versuche. Zur einfachen Steuerung einer Versuchsanlage genügt oft schon die Rechenkapazität eines frei programmierbaren Integrators, wie er bei der Gaschromatographie benutzt wird /84/.

Eine weitere Steigerung der Effektivität verspricht die Anwendung sequentieller statistischer Versuchsplanungsmethoden, die jedes neue Experiment unter Ausnutzung der Information der bisherigen Versuchsauswertung planen. Versuchsanlage und Rech-

ner bilden dann ein sog. closed-loop-System, das ohne Eingriffe des Experimentators arbeitet. Im closed-loop-Betrieb plant der Rechner vollautomatisch auf Grund der a-priori-Information das nächste Experiment nach einem Versuchsplanungskriterium, führt den Versuch mit dem vorgeschlagenen Satz der Einstellvariablen durch und wertet das Experiment aus. Der Kreislauf Versuchsplanung, -durchführung, -auswertung wird solange durchlaufen bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist.

Wird ein derartiger Versuchsplan mit einem Kreislaufreaktor durchgeführt, ergibt sich die Schwierigkeit, daß dabei als Einstellvariable u.a. die Konzentrationen der Reaktanden im Reaktor verwendet werden, während an der Apparatur ohne weiteres nur die Eingangskonzentrationen manipuliert werden können. Deshalb muß der Kreislaufreaktor mit einer Konzentrationsregelung versehen werden /94/, mit der die Ablaufkonzentrationen eingestellt und konstantgehalten werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit einem Kreislaufreaktor und dem am Institut verfügbaren Rechner eine vollautomatische, konzentrationsgeregelter Kreislaufapparatur aufzubauen. Mit ihr sollte das Verhalten verschiedener statistischer Versuchsplanungskriterien im längeren praktischen Einsatz am Beispiel einer einfachen Reaktion (CO-Oxidation) untersucht werden.

Als Grundlage zu den statistischen Versuchsplanungskriterien wurde neben der Originalliteratur und den am Institut entstandenen Arbeiten von Emig /41/ und Köppner /80/ vor allem das DECHEMA-Handbuch "Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle" /40/ verwendet. Eine aktuelle Literaturübersicht ist in der Dissertation von Klaus /77/ enthalten. Seine Arbeit ist die letzte von drei Dissertationen, die im Zeitraum von 1976-1981 an der ETH-Zürich angefertigt worden sind, und die sich näher mit der Thematik der statistischen Versuchsplanung befassen. Miller /107/ entwickelt dabei ein Programmpaket zur Versuchsplanung und -auswertung, Schifferli /126/ demonstriert die Anwendbarkeit der sequentiellen Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung anhand von Experimenten in einem Rührkesselreaktor; Klaus /77/ rekapituliert die

Theorie und erstellt zwei allgemeine Programmsysteme zur Versuchsplanung und -auswertung.

In jüngster Zeit (1983) wendeten Mandler et al. /100/ ein von Froment vorgeschlagenes Versuchsplanungskriterium zur Modelldiskriminierung für die Ethylenoxidation in einem vollständig rechnergesteuerten Carberry-Reaktor /28/ an.

Automatische Versuchsanlagen mit einem kommerziellen Kreislaufreaktor werden in /54/ und /88/ beschrieben, jedoch ohne Erwähnung eines konkreten Anwendungsfalles. Sie basieren auf einem Berty-Reaktor /9/, der von einem Honeywell-Minicomputer gesteuert wird.

In den zitierten Arbeiten konnte das 1983 von Buzzi-Ferraris /23/ vorgeschlagene Kriterium zur Modelldiskriminierung noch nicht berücksichtigt werden. Der Vergleich dieses Kriteriums mit den bekannten Versuchsplanungskriterien von Box-Hill /14/ und Hunter-Reiner /72/ bilden den Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

Die Schätzung der Parameter der durchweg nichtlinearen Modelle erfordert im closed-loop-Betrieb besondere Beachtung, um stets die Konvergenz des Optimierverfahrens sicherzustellen. Die in der Programmbibliothek des Instituts vorhandenen Optimier Routinen /57/ waren daher auf ihre Anwendbarkeit hin zu untersuchen.

Bei der Konzentrationsregelung des Kreislaufreaktors sollte neben einer konventionellen Regelung /11/, /83/ auch ein geeigneter software-Regelalgorithmus angewendet werden. Die Ausnutzung der Möglichkeiten eines Rechners führen dabei zwangsläufig zu modernen Methoden der Regelungstechnik, wie Signalfilterung und Zustandsschätzung /73/.

Zur Implementierung der Software stand ein Siemens-Minicomputer (330) zur Verfügung. Als Programmiersprache diente FORTRAN IV, wobei von der Assemblerebene und Sprachelementen des Siemens-Prozess-FORTRAN möglichst wenig Gebrauch gemacht werden sollte, um eine spätere Übertragung der Programmpakete auf ein Mikroprozessorsystem zu erleichtern.

Beim Aufbau der eigentlichen Kreislaufapparatur konnte schließ-

lich auf die Dissertation von Sattelberger /125/ zurückgegriffen werden, der die CO-Oxidation unter ähnlichen Betriebsbedingungen in einem selbstentwickelten Kreislaufreaktor untersuchte.

2. Theoretische Grundlagen

Zu Beginn des Kapitels wird das Kernstück der Versuchsanlage, der Kreislaufreaktor, behandelt. Eine eingehende Beschreibung der hier angewandten Konzentrationsregelung des Kreislaufreaktors schließt sich an.

Sie ist eine Voraussetzung für die einfache Durchführung von statistischen Versuchsplänen, die eine effektive Modellierung der untersuchten Reaktion ermöglichen. Da beim Aufstellen und bei der Auswahl geeigneter kinetischer Modelle einige Grundregeln beachtet werden sollten, werden diese kurz angesprochen, bevor auf die verschiedenen sequentiellen Versuchsplanungsstrategien eingegangen wird. Bei der folgenden Auswertung der Experimente wurden vor allem geeignete Methoden zur Bestimmung der Modellparameter mit Hilfe der Versuchsdaten behandelt.

2.1 Kreislaufreaktor

2.1.1 Grundlagen des Kreislaufreaktors

Unter den Laborreaktoren zur Untersuchung heterogen-katalytischer Gasphasenreaktionen hat der Differentialreaktor gegenüber dem Integralreaktor vor allem den Vorteil /142/, daß wegen des differentiellen Umsatzes die Temperatur- bzw. Konzentrationsdifferenz über der Katalysatorschüttung so gering ist, daß die erhaltene Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten Stoffzusammensetzung und Temperatur zugeordnet werden kann.

$$r_{\text{eff}}(\underline{c}, T) = \frac{c_{i,0} - c_i}{v_i \cdot \tau'}$$

Die geringe Konzentrationsdifferenz zwischen dem Reaktoreingang und -ausgang bereitet bei der praktischen Anwendung des Differentialreaktors jedoch meßtechnisch große Schwierigkeiten.

Führt man dagegen einen Teil der durchgesetzten Gasmenge an den Eingang zurück, erhält man einen sog. Kreislaufreaktor. Der Vorzug der differentiellen Methode bleibt bei Einhaltung einiger Randbedingungen (s. 2.1.3) weiterhin erhalten. Zusätzlich wird die Konzentrationsdifferenz zwischen Zulauf und Ablauf um den Faktor $(1+\phi)$ verstärkt, wie die Bilanzen in Abb.1 zeigen. Ist das Kreislaufverhältnis genügend groß, kann der Reaktor wie ein idealer Rührkessel bilanziert werden, was durch einen Grenzübergang von $\phi \rightarrow \infty$ bestätigt wird /124/.

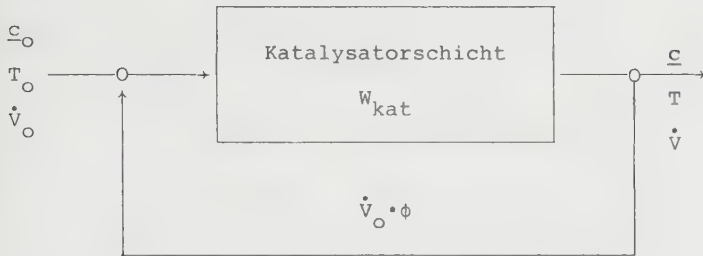
2.1.2 Typen von Kreislaufreaktoren

Die apparative Ausführung von Kreislaufreaktoren ist u.a. von Nelles und Adler /110/ beschrieben worden. Von den beiden Haupttypen, dem Kreislaufreaktor mit äußerem und dem mit innerem Kreislauf, wird hier der mit innerem verwendet. Wegen der Pionierarbeit, die Berty /8/, /9/ bei der Entwicklung und Verbreitung dieses Reaktors geleistet hat, wird er oft als "Berty-Reaktor" oder als Kreislaufreaktor vom Typ "Berty" bezeichnet.

Die grundsätzlichen Nachteile des Bertyreaktors (zu kleines Kreislaufverhältnis bei Normaldruck), bzw. Probleme, die bei der Untersuchung bestimmter Reaktionen im Kreislaufreaktor auftreten, führten zu einer Reihe von Weiter- und Neuentwicklungen von Kreislaufreaktoren mit innerem Kreislauf. Hier seien nur die von Sattelberger /125/, der einen Kreislaufreaktor (Typ "Berty") mit sehr hohem Kreislaufverhältnis entwickelte, erwähnt, und die von Dreyer /34/, dessen Treibstrahlkreislaufreaktor ganz ohne bewegte Teile auskommt.

2.1.3 Randbedingungen für den Betrieb von Kreislaufreaktoren

Das Hauptproblem beim Betrieb von Kreislaufreaktoren liegt in der theoretischen Abschätzung und praktischen Einhaltung eines



Reaktionsgeschwindigkeit (bei Reaktionen mit konst. Volumen):

$$r_{\text{eff}}(\underline{c}, T) = \frac{c_i - c_{i,o}}{v_i \cdot (1 + \phi) \cdot \tau'} \quad \left(\frac{\text{kmole}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right)$$

für genügend großes Kreislaufverhältnis ϕ gilt:

$$r_{\text{eff}}(\underline{c}, T) = \frac{\dot{V} \cdot (c_i - c_{i,o})}{v_i \cdot W_{\text{kat}}} \quad \left(\frac{\text{kmole}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right)$$

genügend großen Kreislaufverhältnisses.

Bei Kreislaufreaktoren mit innerem Kreislauf kommt erschwerend hinzu, daß das Kreislaufverhältnis in der Regel nicht direkt gemessen, sondern nur indirekt bestimmt werden kann, wodurch die Einhaltung des Mindestkreislaufverhältnisses nicht leicht überprüft werden kann. Die Ergebnisse dieser indirekten Methoden (z.B. Druckabfall über der Schüttung, Aufbau einer Modellschüttung) können unterschiedlich ausfallen, wie Sattlberger /125/ zeigt.

Ein Mindestkreislaufverhältnis ist erforderlich, damit der Kreislaufreaktor wie ein idealer Rührkessel - mit den entsprechend einfachen Bilanzen - behandelt werden kann.

Nach Luft und Herbertz /98/ muß ein so großes Kreislaufverhältnis erreicht werden, daß die Gradienten von Temperatur und Konzentration über der Katalysatorschüttung kleiner als die jeweilige Meßgenauigkeit sind. Wenn man von den Bilanzen

$$c'_0 = \frac{1}{1+\phi} \cdot c_0 + \frac{\phi}{1+\phi} \cdot c$$

$$T'_0 = \frac{1}{1+\phi} \cdot T_0 + \frac{\phi}{1+\phi} \cdot T$$

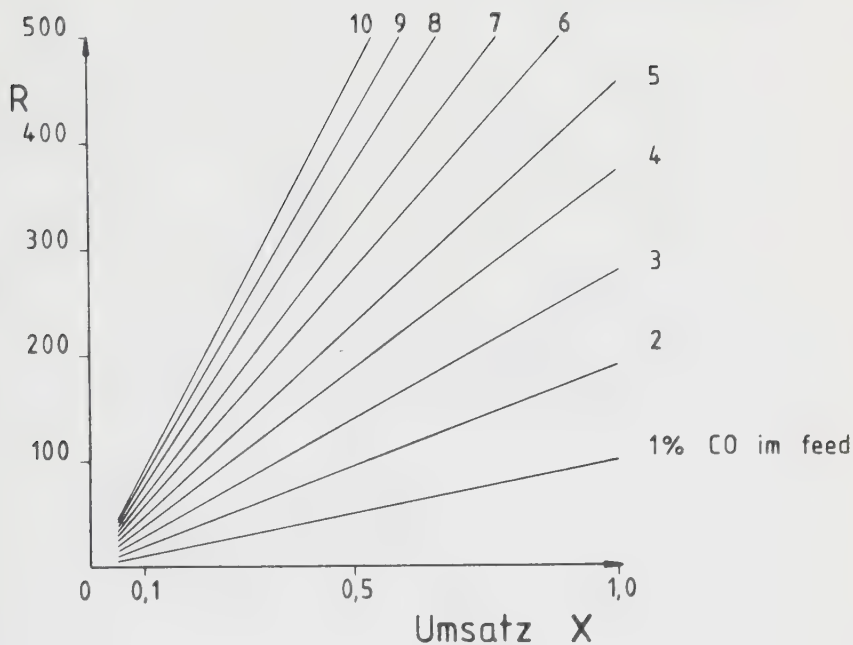
ausgeht, erhält man die Bedingungen

$$\phi \geq \Delta T_{ad} \cdot X / \partial T - 1$$

$$\phi \geq k_m \cdot X - 1$$

je nachdem, ob Temperatur- oder Konzentrationsgradienten in der Schüttung dominieren.

In Abb.2 sind für verschiedene Eingangskonzentrationen die jeweiligen Kreislaufverhältnisse aufgetragen, wie sie sich für den Fall der CO-Oxidation ergeben ($\Delta T_{ad} = 9353 \cdot x_0$, Meßgenauigkeit 1K). Man sieht, daß sehr große Kreislaufverhältnisse nötig sind, um den Temperaturgradienten über der Schüttung in



Mindestkreislaufverhältnis für den Fall der CO-Oxidation
(nach Luft und Herbertz)

Abb.2

den geforderten Grenzen von 1K zu halten.

Wedel und Villadsen /141/ geben als Maß für die Verfälschung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit das Verhältnis der mit der Rührkesselbilanz berechneten Reaktionsgeschwindigkeit zur tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit an, für die eine Potenzkinetik angenommen werden muß. Es wird aber kein Bezug zur Meßgenauigkeit und damit zu einer oberen Toleranzgrenze für die Verfälschung angegeben /20/.

Aus beiden Kriterien ist qualitativ sofort ersichtlich, daß der Umsatz am besten in einem mittleren Bereich, zwischen einer unteren, durch die Meßgenauigkeit des Umsatzes bestimmten, und einer oberen, durch das Auftreten von Gradienten in der Katalysatorschüttung bzw. durch Verfälschungen der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit festgelegten, Grenze zu halten ist. Die Kreislaufapparatur ist nach diesen Bedingungen auszulegen, d.h. der Gesamtdurchfluß, die Katalysatormasse, sowie der experimentelle Konzentrations- und Temperaturbereich sind aufeinander abzustimmen. Dazu muß allerdings ein Anhaltswert für die Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen, der aus der Literatur oder durch Vorversuche beschafft werden kann.

2.2 Konzentrationsregelung

2.2.1 Sinn und Zweck der Konzentrationsregelung

Das Hauptziel der experimentellen Untersuchungen mit einer Kreislaufapparatur besteht in der Modellierung der Kinetik einer chemischen Reaktion. Dazu werden (bei einer einfachen Reaktion) die mit einem Modell der Reaktionsgeschwindigkeit berechneten Werte

$$r = f(\underline{x}, T, \underline{b})$$

an die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten

$$r_{\text{eff}} = \frac{x_{s,0} - x_i}{v_s \cdot W_{\text{kat}}} \cdot F$$

durch Variation des Parametervektors $\underline{b}$ angepaßt. (Bei einer komplexen Reaktion sind statt der Reaktionsgeschwindigkeit die Stoffänderungsgeschwindigkeiten der Schlüsselkomponenten zu benutzen.) Die Einstellvariablen der Experimente sind dabei, wie aus der ersten Gleichung ersichtlich ist, neben der Temperatur die Konzentrationen $\underline{im}$ Reaktor. (Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit soll hier nicht betrachtet werden.)

Die Konzentrationen im Kreislaufreaktor können aber bei der bisher üblichen Vorgehensweise nicht eingestellt, sondern nur gemessen werden. Das hat zur Folge, daß der Bereich der Molenbrüche $\underline{x}$ nur schlecht festgelegt werden kann, da nur die Eingangsmolenbrüche $\underline{x}_0$ direkt manipulierbar sind. Zudem kann ein Versuchspunkt nicht reproduziert werden, wenn sich die Katalysatoraktivität ändert. Aus diesem Grund sind auch vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Katalysatoren erschwert. Schließlich ist es ohne Konzentrationsregelung nicht möglich, aus einem $r-x_1$ -Diagramm auf die Reaktionsordnung bezüglich einer Komponente zu schließen, da bei konstant gehaltenem Gesamtstrom durch die Änderung der Konzentration einer

Komponente der Umsatz und damit die Zusammensetzung der restlichen Komponenten im Reaktor nicht konstant bleibt.

Z.B. kann man bei der CO-Oxidation nicht ohne weiteres, wie Dreyer /34/, aus einem $r-x_{\text{CO}}$ -Diagramm auf die Reaktionsordnung bezüglich CO schließen, da CO_2 inhibierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirken und dadurch bei steigenden Umsatz das Bild verfälschen kann.

Alle genannten Schwierigkeiten sind behoben, wenn die Stoffzusammensetzung im Reaktor, d.h. am Reaktorausgang eingestellt werden kann.

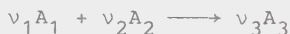
Berty /8/ schlägt dazu vor, die Reaktionsgeschwindigkeiten aus Vorversuchen mit Polynomen anzunähern und die Ausgangskonzentrationen mittels der daraus abgeschätzten Reaktionsgeschwindigkeit einzustellen.

Eine wirkliche Konzentrationsregelung wurde erstmals von Löwe und Mitarbeitern /94/, /11/, /83/ realisiert. Dabei werden hardware-Regler für die Schlüsselkomponenten verwendet und die Stöchiometrie der untersuchten Reaktion mit einer Analogschaltung nachgebildet. Löwe weist außerdem auf die regelungstechnischen Probleme hin, die bei der Konzentrationsregelung komplexer Systeme auftreten können.

Larmon /88/ beschreibt eine Rechnersteuerung für einen Kreislaufreaktor, die die Möglichkeit einer Konzentrationsregelung beinhaltet, gibt aber keine Beispiele dazu an.

2.2.2 Methoden der Konzentrationsregelung

Bei der hier interessierenden Konzentrationsregelung einer einfachen Reaktion (CO-Oxidation) vom Typ



entfallen die bei komplexen Reaktionssystemen auftretenden Schwierigkeiten, wie sie von der Regelung vermaschter Systeme her bekannt sind /73/.

Bei einer konventionellen Lösung der Konzentrationsregelung wird der Konzentrationswert der analysierten Komponente (in Zukunft als Schlüsselkomponente mit Index s bezeichnet) als Istwert einem Regler zugeführt, der mit dem vorgegebenen Sollwert die Regelabweichung und daraus nach einem Regelgesetz die Stellgröße bildet. Die Stellgröße ist hier der Sollwert für den untergeordneten Regelkreis zur Dosierung der Schlüsselkomponente (s. Abb. 11). Die Zuströme der Nichtschlüsselkomponenten werden aus der stöchiometrischen Beziehung der Reaktion bestimmt. Eine derartige Konzentrationsregelung ist für die untersuchte einfache Reaktion mit handelsüblichen Reglern ohne größere Probleme realisierbar /22/, hat aber eine Reihe von Nachteilen :

- Die Konzentration der Schlüsselkomponente muß dem Regler kontinuierlich zur Verfügung stehen, wodurch eine Analyse der Reaktanden mit diskontinuierlichen Verfahren (z.B. einem Gaschromatographen) ausscheidet.
- Die Einstellung der Zuströme der Nichtschlüsselkomponenten erfordert eine der Stöchiometrie entsprechende Analogschaltung.
- Wegen der unvermeidlichen Totzeiten und Störungen im Gesamtsystem (Dosierung, Reaktor, Analyse) muß die Reglerverstärkung entsprechend klein gemacht werden, um Schwingungen des Systems zu vermeiden.
- Die Reglerverstärkung muß bei Änderung des Gesamtdurchflusses per Hand nachgestellt werden, um eine zufriedenstellende Regelung zu erzielen.

Versuche mit dieser Art der Konzentrationsregelung in der vorhandenen Apparatur zeigten, daß es bei Gesamtdurchflüssen zwischen 100 und 200 ml_{NTP}/min bis zu 5h dauern kann, ehe ein neuer stationärer Versuchspunkt erreicht wird.

Die Schwierigkeiten, die eine hardware-mäßige Konzentrationsregelung bereitet, legen es nahe, die Konzentrationsregelung dem im Konzept der Versuchsanlage vorhandenen Rechner zu übertragen. Ein digitaler Regelalgorithmus sollte dabei folgende Forderungen erfüllen:

- 1) Ein neuer Versuchspunkt soll in möglichst kurzer Zeit und mit wenig Regelschritten erreicht werden.
- 2) Im stationären Zustand soll der Regler unempfindlich gegen Störungen sein, einer langsamen Änderung im System, z.B. durch Katalysatoralterung verursacht, aber folgen können.

Eine Regelung, die beide Forderungen in idealer Weise erfüllen soll, setzt ein vollständiges dynamisches Modell der Anlage, die aus Dosierung, Reaktor (incl. der darin ablaufenden chemischen Reaktion!) und Analysengerät besteht, voraus. Da aber das Modell für die chemische Reaktion erst durch die Experimente gefunden werden soll, müßte simultan zur Regelung eine Identifikation des gesamten dynamischen Systems erfolgen. Ein entsprechender, adaptiver Regelalgorithmus würde die Konzentration dann perfekt regeln, wenn das Systemmodell identifiziert und seine Parameter geschätzt sind. Eine derartige Behandlung des Problems ist für eine einfache Reaktion (noch) vorstellbar, würde aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Geht man von der Überlegung aus, daß es sich bei dem zu regelnden Kreislaufreaktor um eine Strecke mit Ausgleich handelt (s. Schlitt /127/, S.14), kann man die Regelung des Systems durch eine Folge von Steuerungen ersetzen. Da bei der Steuerung eines Systems die Eingangsgrößen (hier die Zulaufströme) entsprechend dem gewünschten Systemzustand eingestellt und konstant gehalten werden, treten keine Probleme mit der Systemdynamik auf.

Eine reine Steuerung des Kreislaufreaktors ist nicht möglich, da das kinetische Modell der untersuchten Reaktion bekannt und seine Parameter zeitinvariant sein müßten. Deshalb werden die Eingangsgrößen des Systems mit einem einfachen Hilfsmodell der Reaktion berechnet, der damit erreichte stationäre Zustand des Systems gemessen und die Eingangsgrößen nach einem geeigneten Algorithmus korrigiert. Dieses Verfahren wird iterativ solange angewendet, bis der gewünschte Zustand erreicht ist.

Eine derartige Konzentrationsregelung hat gegenüber einer konventionellen Regelung eine Reihe von Vorteilen:

- Der Einfluß von Totzeiten, der schließlich zum Scheitern der

konventionellen Regelung führte, wird eliminiert.

- Die Analyse der Schlüsselkomponente(n) muß nicht mehr kontinuierlich oder quasikontinuierlich erfolgen. Dadurch wird die Wahl der Analysenmethode erweitert.
- Bei der Datenerfassung müssen keine genauen Abtastzeiten eingehalten werden. Es entfällt damit die Implementierung von Echtzeitprogrammen, was die Anforderungen sowohl an die hardware des Rechners als auch an das Betriebssystem senkt. Das Konzept kann dadurch mit jedem gängigen Mikroprozessorsystem realisiert werden.

2.2.2.1 Ansteuerung eines neuen Versuchspunktes

Ist die Kinetik der zu untersuchenden (einfachen) Reaktion bekannt, können die zur Einstellung eines neuen Versuchspunktes notwendigen Zulaufströme mit dem Modell der Reaktionsgeschwindigkeit und der Bilanz des idealen Rührkessels berechnet werden:

$$v_i = x_{\text{soll},i} \cdot \dot{V} - v_i \cdot r(\underline{x}, T, \underline{b}) \cdot C$$

Als Hilfsmodell, das an Stelle der unbekannten wahren Kinetik in die obige Gleichung einzusetzen ist, wird ein einfacher linearer Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schlüsselkomponente x_s angenommen:

$$r = k \cdot x_s$$

Da der Gültigkeitsbereich dieses Modells in den meisten Fällen nur begrenzt ist, wird der anzusteuernde Versuchspunkt nicht in einem Schritt erreicht.

Um den Sollwert zu erreichen, wird der Stoßfaktor k des Hilfsmodells nach jedem Schritt mit Hilfe der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit korrigiert:

$$k_{\text{ex}} = r_{\text{eff}}/x_s$$

Ist man weit vom Sollwert entfernt, können sich durch die fehlerhafte Schätzung der Zulaufströme mit dem linearen Modell zu große Änderungen der Stellgrößen ergeben. Die daraus resultierenden gedämpften Oszillationen des Istwerts, die einem zügigen Erreichen des Sollwerts abträglich sind, können durch eine Filterung des Stoßfaktors k vermieden werden:

$$k_{k+1} = k_k + C_f \cdot (k_{\text{ex}} - k_k)$$

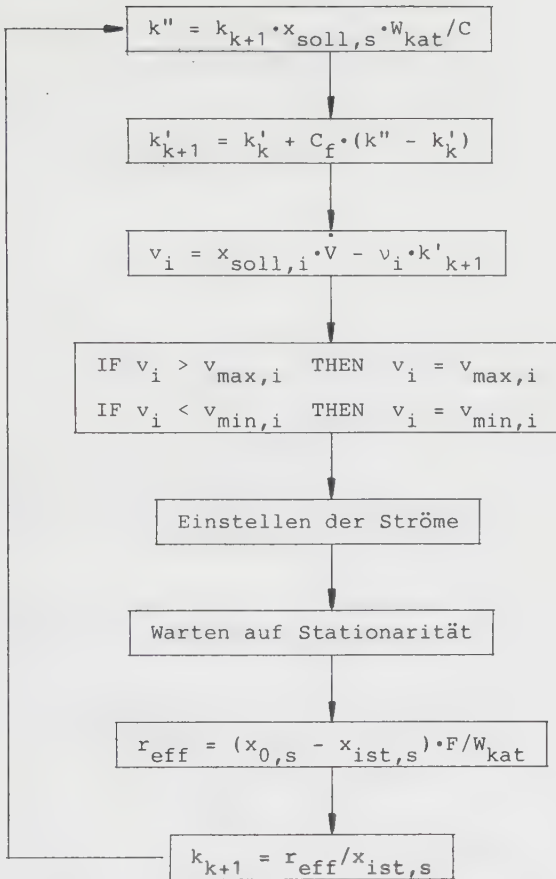
Wird zusätzlich gewährleistet, daß k keine negativen Werte annehmen kann und die berechneten Eingangsströme auf den einstellbaren Bereich begrenzt bleiben, konvergiert das Verfahren mit beliebigen Startwerten k_0 in wenigen Schritten gegen den gewünschten Sollwert. Das genaue Ablaufschema für den Fall der CO-Oxidation mit CO als Schlüsselkomponente ist Abb.3 zu entnehmen.

2.2.2.2 Einhaltung des stationären Zustands

Ist der neue Versuchspunkt erreicht, soll die dortige Zusammensetzung der Reaktanden gegen Störungen beibehalten werden. Diese Störungen sind z.T. durch Meßfehler (höherfrequente, stochastische Fehler), z.T. durch Änderungen des untersuchten Systems (langsame Änderung der Katalysatoraktivität) verursacht. Auf die Meßgrößen, aus denen der Zustand des Systems ermittelt wird, wirken beide Störquellen gleichermaßen. Für die Korrektur der Abweichungen vom stationären Zustand, die mit einem einfachen Algorithmus der Form

$$\Delta v_i = (x_{\text{soll},i} - x_{\text{ist},i}) \cdot \dot{V} \cdot C_f$$

erfolgen kann /88/, ist es vorteilhaft, wenn alle Störungen, die nicht durch Änderungen des Systems verursacht sind, igno-



Ablaufschema der Führungsregelung

Abb. 3

riert werden. Das bedeutet, daß in den obigen Regelalgorithmus nicht die Meßgrößen, sondern die wahren Zustandsgrößen des Systems eingesetzt werden sollten.

Zur Beschreibung der Zustandsgrößen $\underline{x}$ (nur hier verwendet, sonst steht $\underline{x}$ für Molenbrüche) ist ein Systemmodell erforderlich. Die in der Regelungstechnik übliche Darstellung eines Systems im Zeitbereich (Zustandsdifferentialgleichung), aus der bei Kenntnis der Parameter der Systemzustand berechnet werden kann, lautet /46, S.232/:

$$\begin{aligned}\dot{\underline{x}} &= \underline{A} \cdot \underline{x}(t) + \underline{B} \cdot \underline{u}(t) \\ \underline{y} &= \underline{C} \cdot \underline{x}\end{aligned}$$

($\underline{A}$ ist hier die System- oder Zustandsmatrix, $\underline{B}$ die Eingangsmatrix, $\underline{C}$ die Ausgangsmatrix, $\underline{u}$ der Vektor der Eingangsvariablen und $\underline{y}$ der der Meßgrößen.)

Als Beispiel sind die für die CO-Oxidation sich ergebenden Matrizen und Vektoren dieser Betrachtungsweise in Abb.4 dargestellt. Dazu wurde ein ideales Rührkesselverhalten des Reaktors und ein lineares Modell der Reaktionsgeschwindigkeit zugrunde gelegt.

Eine optimale Schätzung der Zustandsgrößen $\underline{x}$ eines linearen Systems aus fehlerhaften Messungen $\underline{y}$ ist mit dem Kalmanfilter möglich /73/.

In der zeitdiskreten Darstellung lautet die Schätzvorschrift des Kalmanfilters für den neuen Zustandsvektor $\hat{\underline{x}}_{k+1}$ (s. Isermann /73/, S.380):

$$\hat{\underline{x}}_{k+1} = \underline{A} \cdot \hat{\underline{x}}_k + \underline{K}_{k+1} \cdot (\underline{y}_{k+1} - \underline{C} \cdot \underline{A} \cdot \hat{\underline{x}}_k)$$

Der Einfluß der Meßwerte auf die Schätzung des neuen Zustands wird durch die Korrekturmatrix $\underline{K}$ bestimmt, in die die Varianzen des Systemsfehlers und des Meßfehlers über die Kovarianzmatrix $\underline{P}$ des Schätzwertes eingehen (s. /73/, S.379ff)

Kalmanfilter, bzw. Erweiterungen des Kalmanfilters, sind in der Reaktionstechnik für die Zustandsschätzung und Regelung von Re-

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} -\dot{V}/V_R + v_1 k' & 0 & 0 & 0 \\ v_2 \cdot k' & -\dot{V}/V_R & 0 & 0 \\ v_3 \cdot k' & 0 & -\dot{V}/V_R & 0 \\ v_4 \cdot k' & 0 & 0 & -\dot{V}/V_R \end{pmatrix}$$

$$\underline{B} = \begin{pmatrix} 1/V_R & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/V_R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/V_R & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/V_R \end{pmatrix}$$

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} -1 & -0.5 & +1 & 0 \end{pmatrix}$$

CO O₂ CO₂ N₂

Systemmatrizen der Zustandsgleichung
für den Fall der CO-Oxidation

Abb. 4

aktoren u.a. von Gavalas /50/, Hamilton /55/, Ajinka /2 /, Litchfield /90/, Sörensen /135/, Ramirez /140/ und Gilles /51/ angewandt worden. Die Arbeiten gehen meist von einem mehr oder weniger komplexen dynamischen Modell des Systems aus.

Die Modellgleichung vereinfacht sich für den vorliegenden skalaren Fall beträchtlich, wenn vom stationären Betriebszustand des Modells ausgegangen wird. Betrachtet man nur die Schlüsselkomponente x_s , erhält man das einfache Modell

$$\hat{x}_{k+1} = \hat{x}_k,$$

d.h. die Systemmatrix A ist in diesem Fall gleich eins. Auch die Varianzen des Systemfehlers σ_q^2 und des Meßfehlers σ_v^2 , sowie die Kovarianz P_k und der Korrekturfaktor K_k sind dann skalare Größen.

Die daraus erhaltene Schätzvorschrift für den Zustand

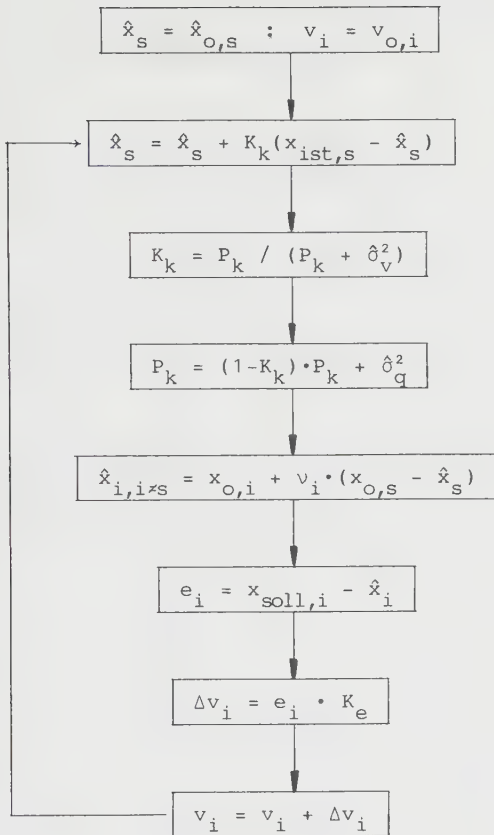
$$\hat{x}_{k+1} = \hat{x}_k + K_k \cdot (y - \hat{x}_k)$$

entspricht der rekursiven Anwendung der Gauß'schen Fehlerquadratminimierung (s. Beck und Arnold /7/, S.277, 288f).

Ein Ablaufschema der Konzentrationsregelung des stationären Zustands, wie sie schließlich angewendet wurde, ist Abb.5 zu entnehmen. Voraussetzung dieser "Störungsregelung" ist, daß nach jeder Änderung der Stellgrößen v_i gewartet wird, bis das System sich wieder im stationären Zustand befindet, da nur dann das obige Modell angewandt werden kann.

Zum Start des Algorithmus müssen Werte für die Systemvarianz σ_q^2 , die Meßfehlervarianz σ_v^2 , die Kovarianz P_0 und ein Schätzwert für den Molenbruch der Schlüsselkomponente x_s angegeben werden. Sind die Varianzen nicht bekannt, können passende Werte durch einige Versuche ermittelt werden. Es kommt dabei nur auf das Verhältnis der beiden Varianzen an, da für die entscheidende Größe, den Korrekturfaktor K , gilt:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} k_a = \sqrt{\sigma_q^2 / \sigma_v^2}$$

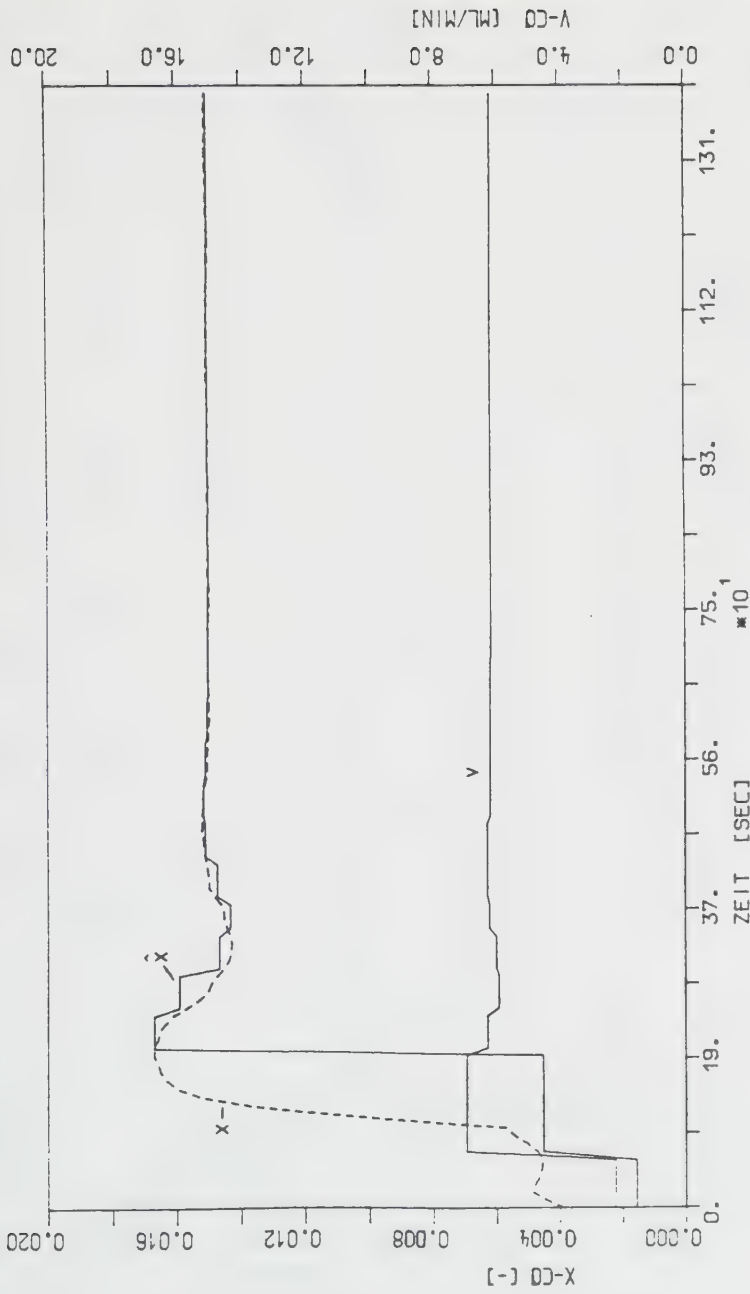


Ablaufschema der Störungsregelung

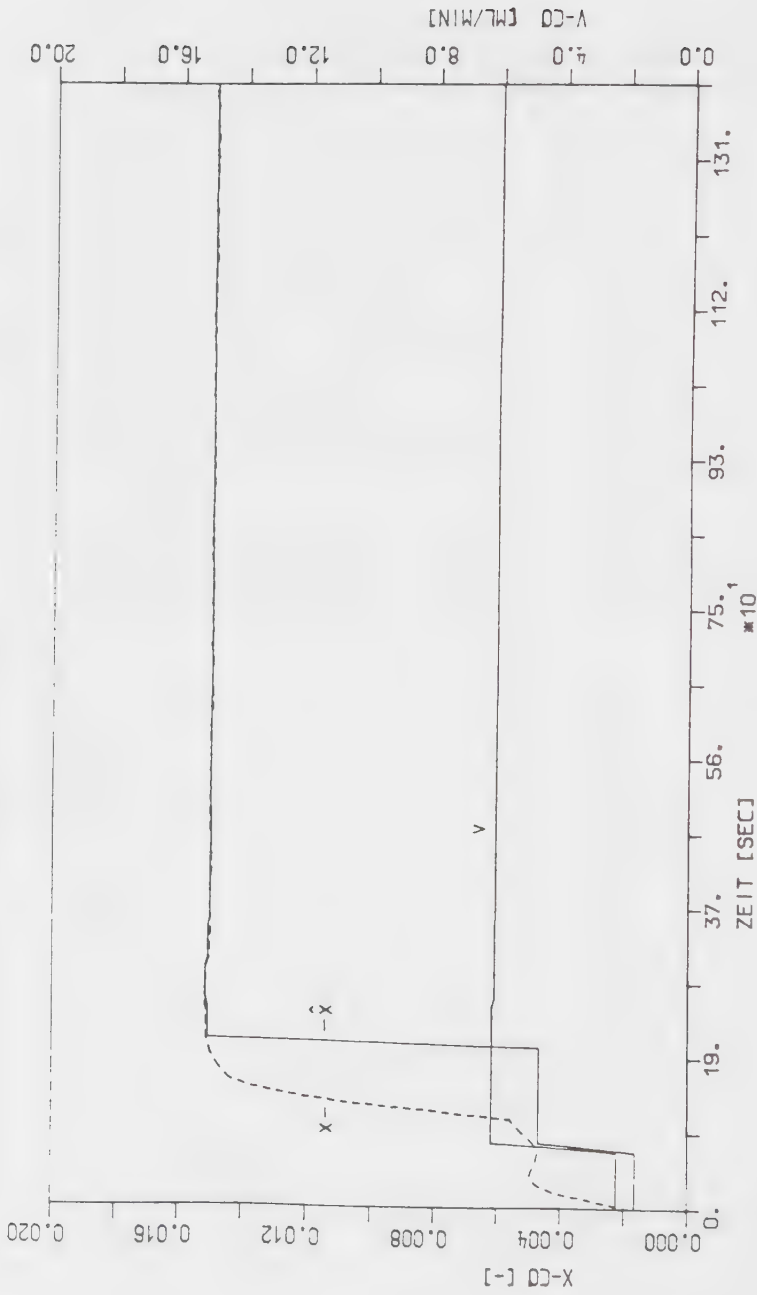
Abb. 5

Im eingeschwungenen Zustand wird bei sehr großen Meßfehlern ($\sigma_v^2 \gg \sigma_q^2$) der Schätzwert $\hat{x}_{k+1}$ mehr vom Modellwert $\hat{x}_k$ ist. Umgekehrt legt der Filter bei genauen Messungen oder stärkeren Änderungen im System - was sich in einem größeren Verhältnis von σ_q^2/σ_v^2 ausdrückt - mehr Gewicht auf die gemessene Systemantwort x_{ist} . Der Startwert der Filterkovarianz P_0 kann in weiten Grenzen beliebig gewählt werden, sein Einfluß verschwindet nach wenigen Iterationen. Bei der Konzentrationsregelung empfiehlt es sich, P_0 sehr groß zu wählen, da K_1 dann ungefähr gleich eins wird. Damit kann $\hat{x}_0$ beliebig gesetzt werden, der erste Schätzwert $\hat{x}_1$ ist dann mit dem ersten Meßwert x_{ist} identisch. In den folgenden Iterationen sinkt der Einfluß der Meßwerte mit abnehmenden K_k bis auf das durch das Verhältnis σ_q^2/σ_v^2 bestimmte Niveau ab.

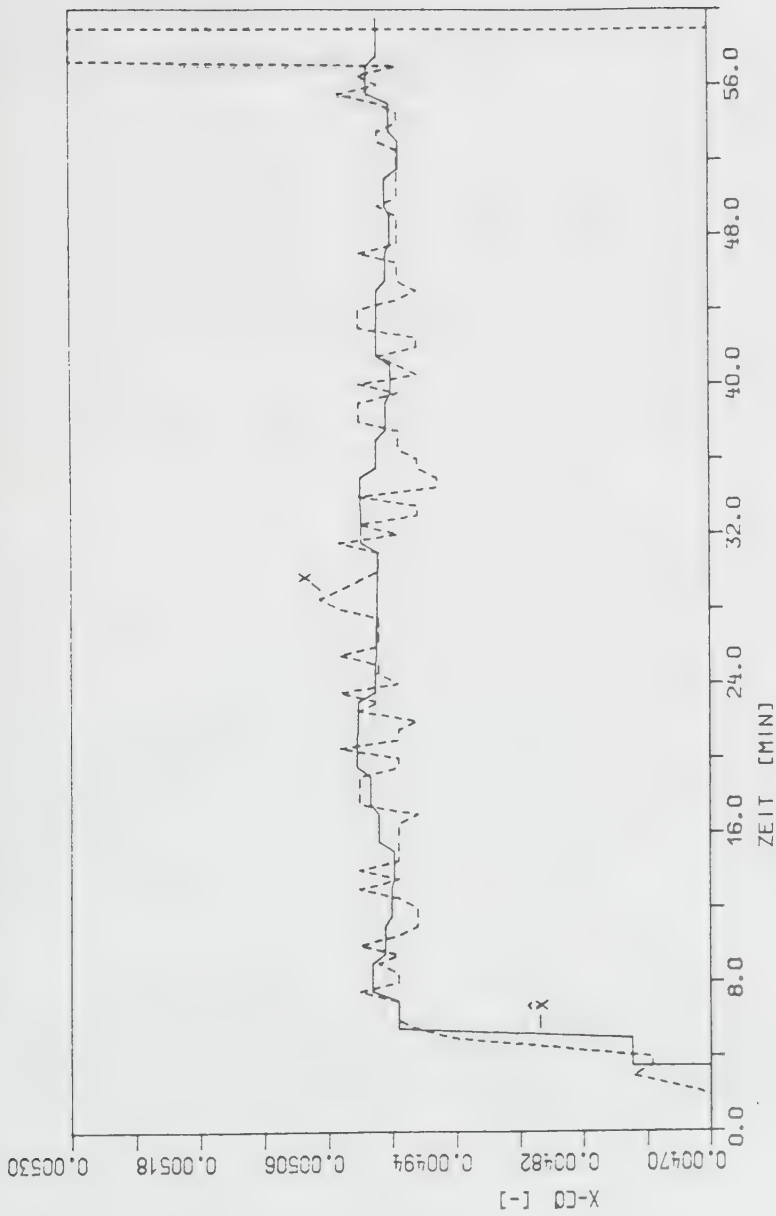
In den Abbildungen 6 und 7 sind Beispiele für das Verhalten der Konzentrationsregelung bei einer Sollwertänderung dargestellt, Abb.8 zeigt ein Beispiel der Störungsregelung im stationären Zustand.



Regelverhalten bei einem Sollwertsprung (0.005 - 0.015, $C_f = 0.9$) Abb. 6



Regelverhalten bei einem Sollwertsprung ($0.005 - 0.015$, $C_f = 0.8$) Abb. 7



Verhalten der Störungsregelung ($x_{\text{soll,co}} = 0.005$, $\sigma_d^2/\sigma_v^2 = 1/3$)

Abb. 8

2.3 Modellierung

Die Modellierung chemischer Reaktionssysteme wird von Gebieten der physikalischen Chemie, der Reaktionstechnik und der Mathematik beeinflusst. Eine Zusammenfassung des Stands der Technik wird von Come /29/ gegeben, während in /35/ aktuelle Beispiele der Modellierung und aus ihren oben genannten Grenzgebieten beschrieben werden.

Wegen des Umfangs und der Komplexität des Gebietes wird hier auf eine allgemeine Behandlung der Modellierung chemischer Systeme verzichtet. Es werden dafür einige Grundregeln zitiert, die bei der Aufstellung jedes mathematischen Modells eines realen Systems berücksichtigt werden sollten und kurz auf die Beurteilung der aufgestellten Modelle anhand von experimentellen Daten des untersuchten Systems eingegangen. Dazu wurde vor allem auf die Beschreibung dieser Problematik von Spriet und Vansteenkiste /136/ zurückgegriffen.

2.3.1 Aufstellen geeigneter Modelle

Bei der Aufstellung von Modellen einer chemischen Kinetik darf man nicht nur bereits bekannte physikalisch-chemische Zusammenhänge der Reaktion berücksichtigen, sondern muß auch auf die Effektivität der Modellierung bezüglich des Verwendungszwecks des Modells achten. Insbesondere sollte sichergestellt sein, daß der Grad der Komplexität des Modells mit den vorhandenen oder noch zu beschaffenden experimentellen Daten auch erklärt werden kann.

Modelle eines chemischen Systems nehmen im allgemeinen eine Zwischenstellung zwischen deduktiv ableitbaren (wie z.B. in der Mechanik) und rein induktiv zu bildenden Modellen (wie z.B. in den Sozialwissenschaften) ein. Ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit /48/ spiegelt z.B. das Bild wieder, das sich der Experimentator von den chemisch-physikalischen Vorgängen der untersuchten Reaktion macht. Ein Polynom-

ansatz, der das Geschehen im betrachteten Bereich genauso gut beschreiben kann, gibt nur das Input-Output-Verhalten des Systems wieder.

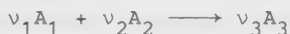
Spriet und Vansteenkiste /136/ geben einige Richtlinien an, die bei der Suche nach einer geeigneten Modellstruktur beachtet werden sollten:

Das Modell sollte

- a) a-priori-Wissen über das System enthalten ("physicality"),
- b) die experimentellen Daten wiedergeben können ("fit"),
- c) eine Struktur besitzen, deren Parameter alle bestimmt werden können ("identifiability"),
- d) möglichst einfach sein ("parsimony").

Forderung a) kann hier mit der Aufstellung eines Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes für die Reaktionskinetik berücksichtigt werden.

Für eine einfache Reaktion



kann man z.B. folgenden Ansatz formulieren (s. Tarhan /139/, S.55):

$$r = \frac{k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot c_{A1} \cdot c_{A2}}{(1 + K_1 \cdot c_{A1} + K_2 \cdot c_{A2} + K_3 \cdot c_{A3})^2}$$

Fehlt jedes a-priori-Wissen über die Mikrokinetik der Reaktion, wird oft ein nach dem Massenwirkungsgesetz aufgestellter Potenzansatz verwendet:

$$r = k \cdot c_{A1}^1 \cdot c_{A2}^m \cdot c_{A3}^n$$

Mit beiden Ansätzen können die experimentellen Daten meist genügend genau wiedergegeben werden (Forderung b), bei einer kom-

plexen Kinetik wird jedoch oft ein hyperbolischer Ansatz vorgezogen. Der Grund dafür dürfte weniger in der physikalischen Bedeutung der Parameter des Modells liegen, als vielmehr darin, daß ihre Zahl bei mehreren Reaktanden im großen Maße vermehrbar ist, wodurch sich fast stets eine Anpassung des Modells an die experimentellen Daten erzwingen läßt (s. dazu Eigenberger in /35/, S.302). Bei diesem Vorgehen kann man aber leicht in Konflikt mit den Forderungen c) und d) kommen. Problematisch ist insbesondere die Bedingung nach Identifizierbarkeit der Parameter bei hyperbolischen Ansätzen der Reaktionsgeschwindigkeit. Z.B. dürfte es auch bei sorgfältiger Versuchsplanung schwierig sein, die Parameter aus dem Produkt im Zähler des hyperbolischen Ansatzes (s.S.19) getrennt zu bestimmen, so daß man gezwungen sein kann, mehrere Parameter zu einem einzigen zusammenzufassen (Lumping von Parametern). Forderung d) bedeutet, daß von zwei Modellen, die die Experimente gleich gut beschreiben, das mit der geringeren Parameterzahl vorzuziehen ist. Im folgenden wird die Parameterzahl sowohl bei der Versuchsplanung als auch bei der Auswertung noch eine wichtige Rolle spielen.

2.3.2 Beurteilung von Modellen

Sind einige Modelle aufgestellt und ihre Parameter an die experimentellen Antworten eines Versuchsplans angepaßt worden (s.Abschnitt 2.5), stellt sich die Frage nach der Beurteilung der einzelnen Modelle.

Es bietet sich an, die von der Parameteranpassung her vorliegende Zielfunktion, meist die Fehlerquadratsumme QS

$$QS = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2$$

zur Aufstellung einer Rangfolge der untersuchten Modelle zu benutzen, indem Modelle mit kleiner Restquadratsumme besser beurteilt werden als solche mit größerer.

Dieses Entscheidungskriterium berücksichtigt aber weder die Zahl der Experimente noch die der Modellparameter. Dividiert man die Quadratsumme durch den Faktor $(n-p)$, so erhält man die sog. Modellvarianz:

$$\hat{\sigma}_1^2 = QS_1 \cdot \left(\frac{1}{n-p(1)} \right)$$

In ihr ist sowohl die Forderung nach guter Wiedergabe der experimentellen Daten ("fit") als auch die nach Einfachheit des Modells ("parsimony") enthalten. Das wird durch die Bildung des Logarithmus auf beiden Seiten der Beziehung verdeutlicht:

$$\log \hat{\sigma}_1^2 = \log QS_1 + \log \left(\frac{1}{n-p(1)} \right)$$

Der Wert des ersten Terms sinkt mit wachsender Parameterzahl, während der des zweiten ansteigt.

Die Form beider Terme kann abgewandelt und zur Berücksichtigung der Ungenauigkeiten der Parameterschätzung (s.2.5) noch ein dritter Term hinzugenommen werden, so daß sich ein allgemeines Kriterium zum Vergleich verschiedener Modelle folgendermaßen zusammensetzt /136/:

$$DR = f_1(QS) + f_2(n,p) + f_3(E(\underline{b}-\underline{\beta}))$$

Alle drei Summanden des Ausdrucks finden sich in unterschiedlicher Form in den statistischen Kriterien zur Modelldiskriminierung wieder (s.2.4).

2.4 Versuchsplanung mit statistischen Methoden

Sind einige Modelle des zu untersuchenden Systems aufgestellt und ist der Versuchsraum festgelegt, stellt sich die Frage nach einer möglichst effektiven Versuchsdurchführung. Das bedeutet, die durchzuführenden Experimente nach einer Vorschrift so in den Versuchsraum zu legen, daß mit den Versuchen ein Maximum an Information über das Ziel der experimentellen Untersuchung erhalten wird.

Jede Versuchsplanung impliziert, daß der Experimentator schon mehr oder weniger genaue Kenntnisse über das zu klärende Phänomen hat. Box drückt diesen Sachverhalt so aus: " If nothing is known about the experimental situation, then strictly speaking, no experiment can be planned." Daniel bemerkt zu demselben Thema : " All experimental plans reflect what you know, what you think you know but don't, what you don't know, and what you think you don't know but do". (Beide Zitate aus /16/).

Bei den sequentiellen statistischen Versuchsplänen, die ein besonders effektives Experimentieren ermöglichen, gehen die notwendigen Vorkenntnisse so weit, daß die durch die Versuche eigentlich erst zu ermittelnden Modellparameter zur Planung der Versuche schon bekannt sein müssen. Ähnlich der Suche nach geeigneten Startwerten bei der nichtlinearen Parameteroptimierung (s.2.5), ist für die sequentiellen Versuchsplanungsmethoden eine Startprozedur notwendig.

2.4.1 Faktorpläne

Zum Start eines sequentiellen Versuchsplans bietet sich ein Faktorplan an, da dessen Versuchspunkte nach einer einfachen Vorschrift aufgestellt werden können.

Faktorpläne, die vor allem in der linearen statistischen Versuchsplanung angewendet werden /40/, variieren m Einstellvariable x_i auf n Niveaus. Ein kompletter Faktorplan besteht daher aus n^m Versuchen.

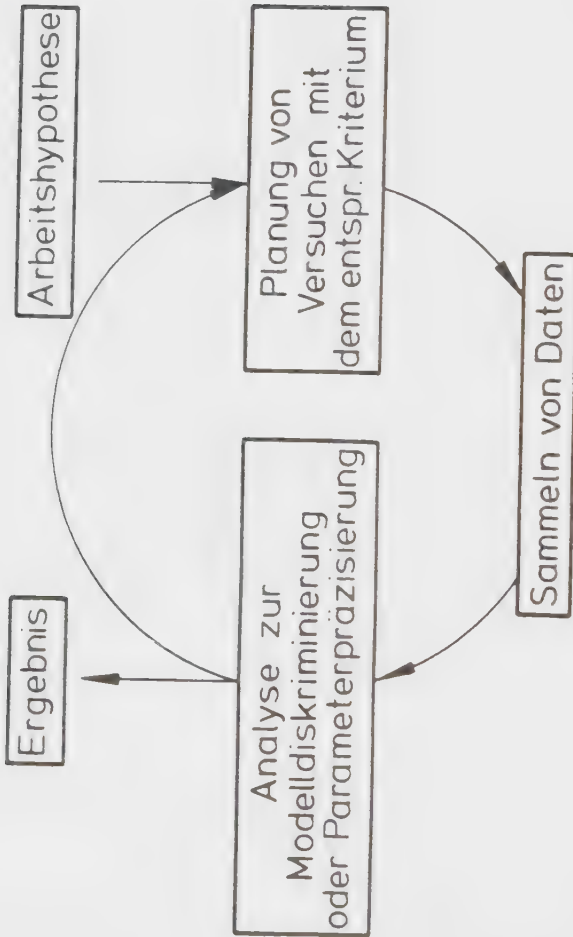
Die Aufstellung von Faktorplänen kann mit einem Rechenprogramm einfach automatisiert werden. Es ist damit möglich, den Versuchsraum mit 2^n Versuchen aufzuspannen, oder ihn mit einem beliebig feinen Raster abzudecken. Der Experimentator braucht dabei nur die Grenzen der Einstellvariablen und die Zahl der Niveaus festzulegen. Zu beachten ist allerdings, daß die Zahl der Versuche mit der Potenz der Einstellvariablen zunimmt. Sollten nur Anfangswerte der Modellparameter zum Start eines sequentiellen Versuchsplans ermittelt werden, genügen in der Regel $(p_{\max}+1)$ bis $2 \cdot p_{\max}$ Versuche, wobei $p_{\max}$ die größte Zahl an Parametern ist, die in einem der untersuchten Modelle vorkommt. Bei einer größeren Zahl von Einstellvariablen muß der Faktorplan daher auf einen Teilfaktorplan o.ä. reduziert werden (s. /40/ Bd.I).

2.4.2 Sequentielle statistische Versuchspläne

Im Unterschied zu den oben beschriebenen Faktorplänen, die blockweise durchgeführt und anschließend ausgewertet werden, wechseln sich bei den sequentiellen Versuchsplänen Versuchsdurchführung und -auswertung ständig ab (s.Abb.9). Dadurch kann der Informationszuwachs durch jedes einzelne Experiment begutachtet und der Versuchsplan bei Erfüllung eines Abbruchkriteriums beendet werden. Zusätzlich kann jedes neue Experiment an die Stelle des Versuchsraums gelegt werden, an der den schon durchgeführten Experimenten zufolge mit dem größten Informationszuwachs zu rechnen ist.

Sequentielle Versuchspläne dienen sowohl zum Auffinden des geeignetsten Modells unter mehreren vorgeschlagenen (Modelldiskriminierung) als auch zur Verbesserung der Schätzwerte der Parameter eines Modells (Parameterpräzisierung).

Über beide Arten von Versuchsplänen ist in den letzten 25 Jahren in zahlreichen Veröffentlichungen berichtet worden. Da die Literatur inzwischen mehrfach aufgearbeitet worden ist /40/, s. Reilly 1974 /122/, Froment 1975 /47/, Pereira 1977 /113/, Klaus



Closed-loop-Schema der sequentiellen Versuchsplanung

1981 /77/, wird hier auf eine detaillierte Literaturübersicht verzichtet (s. Literaturverzeichnis).

Ebenso soll die Wiedergabe der theoretischen Ableitungen der Methoden entfallen, stattdessen werden die bei der Anwendung wichtigen Unterschiede der Kriterien herausgestellt.

2.4.2.1 Sequentielle Versuchspläne zur Modelldiskriminierung

Methoden der sequentiellen Versuchsplanung zur Modelldiskriminierung suchen den neuen ((n+1)-ten) Versuchspunkt an die Stelle des Versuchsraums zu legen, an der - der Auswertung der bisherigen n Versuche zufolge - die aufgestellten Modelle am besten unterschieden werden können.

Betrachtet man zunächst den Vergleich nur zweier Modelle mit Einfachantworten, bietet sich an, für einen neuen Versuch die Einstellvariablen $\underline{x}(n+1)$ so zu wählen, daß der Unterschied zwischen den berechneten Modellantworten $\hat{y}_1, \hat{y}_2$ maximal wird.

Das erste und gleichzeitig einfachste Versuchsplanungskriterium, das nach Hunter und Reiner /72/, beruht auf der quadrierten Differenz der berechneten Modellantworten als Maß für die Modellunterscheidung:

$$KHR = (\hat{y}_{n+1,1} - \hat{y}_{n+1,2})^2 \stackrel{!}{=} \max$$

Um Ungenauigkeiten in den berechneten Antworten zu berücksichtigen, muß das Abstandsmaß der berechneten Antworten mit einem geeigneten Gewichtungsfaktor multipliziert werden. In diesen Faktor sollten die experimentelle Fehlervarianz σ_{ex}^2 und die Varianzen der berechneten Modellantworten s_1^2, s_2^2 eingehen:

$$s_1^2 = \underline{z}_{n+1,1}^T \cdot \underline{P} \cdot \underline{j}_{n+1,1}$$

$\underline{P}$ ist dabei die Dispersionsmatrix (s.2.5), $\underline{j}_{n+1,1}$ der Ja-

kobivektor des l-ten Modells für den (n+1)-ten Versuch.

Das erste Kriterium, das Ungenauigkeiten in den Experimenten und den berechneten Antworten berücksichtigt, ist das von Box und Hill /14/. Für zwei Modelle mit Einfachantworten hat es die Form:

$$KBH = \left(\frac{1}{\bar{s}_1^2} + \frac{1}{\bar{s}_2^2} \right) \cdot (\hat{y}_1 - \hat{y}_2)^2 + \frac{\bar{s}_2^2 - \bar{s}_1^2}{\bar{s}_1^2 \cdot \bar{s}_2^2}$$

$$(\bar{s}_1^2 = \sigma_{ex}^2 + s_1^2)$$

(Der Index (n+1) wird der Übersichtlichkeit halber in Zukunft wegelassen.)

Das Kriterium ist unter Zuhilfenahme der Informationstheorie /85/ aus der Forderung nach Entropieminimierung abgeleitet worden.

Neben dem Box-Hill-Kriterium, das wohl das am häufigsten zitierte Kriterium zur Modelldiskriminierung ist, soll hier noch das erst in jüngerer Zeit von Buzzi-Ferraris /23/, /24/ entwickelte Kriterium vorgestellt werden. Es unterscheidet sich vom Box-Hill-Kriterium u.a. durch den fehlenden zweiten Term und die Art des Gewichtungsfaktors für die Differenz der Modellantworten:

$$KBF = \frac{1}{\bar{s}_1^2 + \bar{s}_2^2} \cdot (\hat{y}_1 - \hat{y}_2)^2$$

Während das Kriterium von Box und Hill diejenigen Versuchseinstellungen bevorzugt, an denen eine der beiden Varianzen $\bar{s}_1^2$ klein ist, wählt das Kriterium nach Buzzi-Ferraris die Versuchseinstellungen, für die die Summe dieser Varianzen klein ist.

Das Kriterium nach Buzzi-Ferraris scheint in diesem Punkt plausibler zu sein, da es Versuche nur dort plant, wo sich die berechneten Antworten auch wirklich unterscheiden. Der Gewichtungsfaktor, der die Ungenauigkeiten in den berechneten Antworten berücksichtigt, kann außerdem bei dem Kriterium von Buzzi-

Ferraris wegen seiner Form keine derart extremen Werte annehmen, wie derjenige des Box-Hill-Kriteriums.

Für den zweiten Term des Box-Hill-Kriteriums läßt sich schwer eine praktische Rechtfertigung finden. Er kommt nur dann zum Tragen, wenn beide Modelle im untersuchten Gebiet identische Antworten, aber unterschiedliche Varianzen der Antworten besitzen. Das kann dann der Fall sein, wenn die Parameterzahl der Modelle unterschiedlich ist (z.B. zwei Polynome). In diesem Fall würde man das Modell mit der kleineren Parameterzahl akzeptieren ("parsimony"-Regel, s. 2.3), ohne weitere Versuche durchzuführen.

2.4.2.2 Erweiterung der Kriterien zur Modelldiskriminierung auf beliebig viele Modelle und Mehrfachantworten

Für eine Erweiterung der Kriterien auf mehr als zwei Modelle bietet sich an, die Werte der oben aufgeführten Kriterien über alle Kombinationen der vorgeschlagenen q Modelle aufzuaddieren. Das erweiterte Kriterium nach Hunter und Reiner ist dann:

$$KHR = \sum_{l=1}^{q-1} \sum_{j=l+1}^q (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^2$$

Bei der Unterscheidung mehrerer Modelle ist es aber erforderlich, den Einfluß derjenigen Modelle zu unterdrücken, die sich im Laufe des sequentiellen Versuchsplans als ungeeignet herausgestellt haben. Geschieht das nicht, wird die Lage der Versuchspunkte nur von den "schlechten" Modellen beeinflusst, die die größten Beiträge zum Wert des Kriteriums liefern, und es kann u.U. zwischen den übrigen geeigneteren Modellen nicht unterschieden werden.

Die klassische Methode der Modellbewertung bei der sequentiellen Versuchsplanung zur Modelldiskriminierung ist die Berechnung der a-posteriori-Wahrscheinlichkeiten der Modelle, wie sie erstmals von Box und Hill für ihr Kriterium verwendet wurde.

Die a-posteriori-Wahrscheinlichkeit eines Modells setzt sich

aus der Wahrscheinlichkeitsdichte $p_{d,1}$ des Modells und den a-priori-Wahrscheinlichkeiten aller Modelle, die identisch mit den a-posteriori-Wahrscheinlichkeiten des letzten Versuchs sind, zusammen. Für die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte werden zwei Beziehungen vorgeschlagen /31/:

$$p_{d,1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \bar{s}_1^2}} \cdot \exp \left\{ - \frac{1}{2\bar{s}_1^2} (y_{n+1} - \hat{y}_{1,n+1})^2 \right\} \quad (\text{Box-Hill})$$

$$p_{d,1} = \exp \{ -QS_1 / (2 \cdot \sigma_{ex}^2) \} \cdot 2^{-P/2} \cdot C \quad (\text{Box-Henson})$$

$$p_{1,n+1} = p_{d,1} \cdot p_{1,n} / \sum_{j=1}^q p_{j,n} \quad (\text{a-post.-Wahrsch.})$$

Zu Beginn des Versuchsplans nimmt man meist eine gleichverteilte a-priori-Wahrscheinlichkeit der Modelle an ($p_{1,1} = 1/q$). Der Versuchsplan wird abgebrochen, wenn ein Modell eine sehr viel größere a-posteriori-Wahrscheinlichkeit als alle übrigen Modelle erlangt hat.

Die einzelnen Summanden des Box-Hill-Kriteriums werden mit dem Produkt der a-posteriori-Wahrscheinlichkeiten der beiden jeweils verglichenen Modelle multipliziert, wodurch der Einfluß der Modelle mit kleinerer Wahrscheinlichkeit unterdrückt wird:

$$KBH = \sum_{l=1}^{q-1} \sum_{j=l+1}^q p_l \cdot p_j \cdot \left\{ \left(\frac{1}{\bar{s}_l^2} + \frac{1}{\bar{s}_j^2} \right) \cdot (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^2 + \frac{\bar{s}_l^2 - \bar{s}_j^2}{\bar{s}_l^2 \cdot \bar{s}_j^2} \right\}$$

Buzzi-Ferraris /23/ kritisiert diesen Gebrauch der a-posteriori-Wahrscheinlichkeit, da sie ein sehr sensibles Kriterium zur Bewertung der Modelle ist. Es kann u.U. vorkommen, daß ein ungeeignetes Modell (z.B. durch ungenügende Parameterpräzisierung der geeigneteren Modelle) eine a-posteriori-Wahrscheinlichkeit von eins bekommt, wodurch der Versuchsplan nicht mehr weitergeführt werden kann.

Buzzi-Ferraris verzichtet daher auf ein kontinuierliches Maß der Modellgüte und schließt die "schlechten" Modelle bei der Berechnung des Kriteriums völlig aus. Der Ausschluß geschieht aufgrund eines Tests auf Modelladäquatheit (F- oder χ^2 -Test, s. /40/).

Die Summierung des Kriteriums erfolgt dann nur noch über die q' Modelle, die den Adäquatheitstest bestanden haben:

$$KBF = \frac{1}{q' \sigma_{ex}^2 + \sum_{l=1}^{q'} s_l^2} \cdot \sum_{l=1}^{q'-1} \sum_{j=l+1}^{q'} (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^2$$

Bei einer abgewandelten Form dieses Kriteriums wird die Formel für zwei Modelle (s.S.26) auf alle Modellkombinationen angewandt (nicht adäquate Modelle wiederum ausgeschlossen) und daraus der Maximalwert ermittelt:

$$KBF' = \max_{l,j} \left| \frac{1}{\bar{s}_l^2 + \bar{s}_j^2} \cdot (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^2 \right|$$

Alle vorgestellten Versuchsplanungskriterien können zur Anwendung auf Modelle mit Mehrfachantworten modifiziert werden. Statt der Gewichtungsfaktoren müssen dann entsprechende Gewichtsmatrizen eingesetzt werden. Bei dem Term des Box-Hill-Kriteriums, der die Varianz-Kovarianzmatrizen beinhaltet, wird die Spur der Ergebnismatrix berechnet, um auf eine skalare Größe zu kommen. Im einzelnen lauten die drei Kriterien für Mehrfachantworten:

$$KHR = \sum_{l=1}^{q'-1} \sum_{j=l+1}^{q'} (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^T \Sigma_{ex}^{-1} (\hat{y}_l - \hat{y}_j)$$

$$KBF = \sum_{l=1}^{q'-1} \sum_{j=l+1}^{q'} (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^T (2\Sigma_{ex} + \Sigma_l + \Sigma_j)^{-1} (\hat{y}_l - \hat{y}_j)$$

$$KBH = \sum_{l=1}^{q-1} \sum_{j=l+1}^q p_l \cdot p_j \{ (\hat{y}_l - \hat{y}_j)^T (\bar{\Sigma}_l^{-1} - \bar{\Sigma}_j^{-1}) \cdot (\hat{y}_l - \hat{y}_j) + \\ + \text{tr}(\bar{\Sigma}_l \cdot \bar{\Sigma}_j^{-1} + \bar{\Sigma}_j \bar{\Sigma}_l^{-1} + 2 \cdot \underline{I}_r) \}$$

$\underline{\Sigma}_{\text{ex}}$ ist die $r \times r$ -dim. Varianz-Kovarianzmatrix der experimentellen Fehler. Meist wird eine Diagonalmatrix verwendet, deren Elemente die absoluten Beträge der Antworten und die Genauigkeit, mit der sie gemessen werden können, widerspiegeln. $\underline{\Sigma}_1$ ist die $r \times r$ -dim. Varianz-Kovarianzmatrix der berechneten Antwort y_1 für den gewählten Satz Einstellvariable $\underline{x}$:

$$\underline{\Sigma}_1 = \underline{J}_1 \cdot \underline{P} \cdot \underline{J}_1^T$$

($\underline{J}_1$ ist die $r \times p$ -dim. Jakobimatrix des Versuchspunkts $\underline{x}$)
 $\bar{\Sigma}_1 (= \underline{\Sigma}_{\text{ex}} + \underline{\Sigma}_1)$ entspricht $\bar{s}_1^2$ für den Fall von Einfachantworten.
 $\underline{I}_r$ ist die $r \times r$ -dim. Einheitsmatrix, "tr" die Spur einer Matrix, die gleich der Summe der Diagonalelemente der Matrix ist.

Mit einem Programmpaket für Matrizenoperationen ist der Implementierungsaufwand für den Fall von Mehrfachantworten kaum höher als der für Einfachantworten. Der Rechenzeitbedarf der Kriterien steigt aber durch die Matrizenoperationen beträchtlich an.

2.4.2.3 Versuchsplanungskriterien zur Parameterpräzisierung

Neben der Ermittlung eines geeigneten Modells ist die möglichst genaue Bestimmung der Modellparameter ein Hauptanliegen bei Versuchen zur Aufklärung einer Kinetik.

Da die Genauigkeit der Parameter u.a. mit dem gemeinsamen linearisierten Vertrauensbereich angegeben werden kann (s.2.5), setzen Versuchsplanungskriterien zur Parameterpräzisierung bei

Eigenschaften dieses Vertrauensbereiches an.

Das erste Kriterium zur Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung, von Box und Lukas /17/ aufgestellt, sucht das "Volumen" dieses gemeinsamen Vertrauensbereiches, das proportional zur Determinante der Dispersionsmatrix $\underline{P}$ ist, zu minimieren. Um die Invertierung der Präzisionsmatrix $\underline{A}$ zu umgehen, wird die Determinante von $\underline{A}$ maximiert, was äquivalent ist :

$$KBL = \det(\underline{A})^{\frac{1}{2}} \max$$

Das Kriterium von Hosten /67/ wiederum ist bemüht, dem Vertrauensbereich eine möglichst kugelige Gestalt zu geben, d.h. seine längste Hauptachse zu minimieren, um die Parameterkorrelationen zu verringern.

Von den Kriterien zur Parameterpräzisierung ist allein das von Box und Lukas häufiger angewendet worden. Alle Autoren berichten, daß die damit geplanten Versuche fast ausschließlich auf dem Rand des Raums der Einstellvariablen liegen. Aus diesem Grund kann der Vorteil dieser Versuchspläne gegenüber einem 2^m Faktorplan oft nur gering sein /80/.

Daraus läßt sich umgekehrt wiederum schließen, daß die in Abschnitt 2.4.1 vorgeschlagenen 2^m Faktorpläne zum Start der sequentiellen Versuchsplanung günstig für die Ermittlung genauer Parameterwerte sind.

Wegen des starken Einflusses der Parameterwerte auf den Verlauf der Modelldiskriminierung kann nicht unbedingt nach dem Schema "Modelldiskriminierung + Parameterpräzisierung" vorgegangen werden. Buzzi-Ferraris berücksichtigt das als einziger in der von ihm vorgeschlagenen Versuchsplanungsstrategie:

Bestehen bei einem Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris weniger als zwei Modelle den Test auf Adäquatheit, wird angenommen, daß die Parameter noch nicht genau genug bestimmt sind, worauf der nächste Versuch nach einem Kriterium zur Parameterpräzisierung geplant wird.

2.4.2.4 Ermittlung der optimalen Einstellwerte nach einem sequentiellen Versuchsplanungskriterium

Die Ermittlung des Maximums eines der Versuchsplanungskriterien im Raum der Einstellvariablen stellt wegen der oft komplizierten Gestalt der Oberfläche der Zielfunktion ein schwieriges Optimierungsproblem dar. Da mehrere lokale Maxima vorhanden sein können und das globale Maximum, besonders bei der Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung, oft am Rand des untersuchten Gebietes liegt, sind die üblichen Optimierungsmethoden /63/ nur bedingt geeignet. Für den Einzelfall besteht die Möglichkeit, ein klassisches Optimierungsverfahren speziell anzupassen. So sucht z.B. Köppner /80/ den Rand der zweidimensionalen Oberfläche seines Versuchsraums mit einer Fibonacci-Suche /63/ ab.

Allgemein einsetzbar für diese Optimierung scheint aber nur eine Rastersuche im Raum der Einstellvariablen zu sein. Sie hat neben den in Abschnitt 2.5 geschilderten Vorzügen hier noch den Vorteil, daß mit ihr die Maxima verschiedener Kriterien auf einmal ermittelt werden können. Der Anwender kann aus diesem Zielfunktionsvektor u.U. mehr Informationen über das Verhalten der Modelle herauslesen als aus einem einzelnen Kriterium. Er hat ferner die Möglichkeit, während des Ablaufs eines Versuchsplans zwischen verschiedenen Kriterien hin- und herzuschalten (Modelldiskriminierung - Parameterpräzisierung) oder aus einer Kombination von Kriterien eigene Entscheidungsregeln für die Versuchsplanung abzuleiten.

Der Hauptnachteil der Rastersuche besteht in der großen Zahl der zu berechnenden Zielfunktionswerte, die mit der Potenz der Einstellvariablen zunimmt.

2.4.2.5 Kritik und Modifikationen der sequentiellen Versuchsplanungskriterien

Von den besprochenen Kriterien war und ist besonders das von Box und Hill Ansatzpunkt von Kritik und Ausgangspunkt von Ver-

besserungsvorschlägen. Vor allem wird die bei der Ableitung zugrunde gelegte Vereinfachung (Annahme einer oberen Schranke der Entropie) angegriffen /31/. Es konnte aber noch kein praktischer Fall aufgezeigt werden, bei dem diese Vereinfachung zu einem Fehlverhalten der Modelldiskriminierung geführt hätte.

Pritchard /117/, /118/ zeigt, daß die Annahme einer konstanten Varianz des Meßfehlers erfüllt sein muß, und wendet eine Modifikation des Box-Hill-Kriteriums an, die eine variable Meßfehlervarianz berücksichtigt.

Allen Kriterien gemeinsam ist die Eigenschaft, daß sie die Experimente nur an einige Punkte des Raums der Einstellvariablen legen, ein mit ihnen durchgeführter Versuchsplan also hauptsächlich aus Wiederholversuchen besteht. Bei der Modelldiskriminierung wird dieses Verhalten durch die Annahme verursacht, daß die Modellparameter schon genau genug bestimmt seien. Da die Modelle jedoch simultan zur Diskriminierung im gesamten Raum der Einstellvariablen angepaßt werden sollen, tragen Wiederholversuche nichts zur Modellidentifizierung für das gesamte interessierende Gebiet bei.

Eine Streuung der Versuchspunkte kann man dadurch erzwingen, daß die Kombinationsmöglichkeiten der Einstellvariablen für den zu planenden Versuch eingeschränkt werden. Donati /31/ schlägt z.B. vor, die Experimente blockweise zu planen, d.h. um jeden von dem Versuchsplanungskriterium berechneten Punkt herum einen Faktorplan aufzuspannen. Wegen dieser blockweisen Durchführung der Versuche wird zusätzlich Rechenzeit eingespart.

Schifferli /126/ rät, bei der Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung den Raum der Einstellvariablen sukzessive zu verkleinern, wenn die Versuchspunkte der Oberfläche des Einstellraumes abgearbeitet sind.

Hier wird ein Verfahren benutzt, das den von Froment vorgeschlagenen "spider experiments" ähnelt. Es baut auf der Raster Suche zur Bestimmung des Maximums eines Kriteriums auf und kommt mit einer minimalen Änderung der Software zur Versuchsplanung aus. Durch die Zahl der Rasterpunkte kann nämlich auf einfachste Weise der Mindestabstand zweier Punkte im Raum der

Einstellvariablen gewählt werden. Der sequentielle Versuchsplan entspricht dann einem n^m Faktorplan, wobei die Reihenfolge der Abarbeitung der Experimente durch ein Versuchsplanungskriterium gesteuert wird.

Einzelheiten zur Implementierung der hier verwendeten Versuchsplanungsstrategien sind dem Abschnitt 3.4 zu entnehmen.

2.5 Auswertung der Experimente

Das wesentlichste Anliegen der Versuchsauswertung ist die Bestimmung der Modellparameter der im allgemeinen nichtlinearen Modelle. Zusätzlich sind statistische Maßzahlen zur Beurteilung der Genauigkeit der ermittelten Parameter zu berechnen.

2.5.1 Bestimmung der Modellparameter

Zur Ermittlung der unbekannten Modellparameter $\underline{p}$ ist zunächst eine geeignete Zielfunktion als Maß für die Anpassung der Modellantworten $\hat{y}$ an die experimentellen Antworten y zu definieren.

Meist wird eine quadratische Form als Zielfunktion verwendet:

$$QS = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2$$

Ist a-priori-Wissen über Parameter und Fehlerverteilungen vorhanden, können kompliziertere Formen der Zielfunktion verwendet werden, wie die gewichtete Quadratsumme (WLS), die maximum-likelihood-Schätzung (ML) oder die maximum-a-posteriori-Wahrscheinlichkeit (MAP) (s. Beck und Arnold /7/). Zur Anwendung bei der Parameteroptimierung kommen bisher fast ausschließlich Methoden, die als Zielfunktion die gewichtete oder ungewichtete Quadratsumme verwenden.

Die Bücher von Hoffmann und Hofmann /63/ und Schwefel /129/ geben eine Einführung in die verschiedenen Methoden der allgemeinen Optimierung. Himmelblau /60/, Bard /6/ sowie Beck und Arnold /7/ beschäftigen sich speziell mit der Parameterschätzung und ihrer statistischen Bewertung.

Die Optimierverfahren lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen:

- a) Suchverfahren, die nur die Angabe einer (beliebigen) Zielfunktion benötigen und
- b) Gradienten- und Gauß-Newton-Verfahren, die die Ableitung der Modellgleichungen nach den Parametern benötigen und vielfach nur eine quadratische Form als Zielfunktion zulassen.

In beiden Gruppen gibt es Verfahren, die explizite und implizite Grenzen des Parameterraumes berücksichtigen.

2.5.1.1 Suchverfahren

Wie schon ihr Name andeutet, suchen Vertreter dieser Gruppe von Optimierungsmethoden den Parameterraum mit einer bestimmten Strategie nach dem Optimum ab.

Als einfachste Suchmethode bietet sich die Rastersuche an. Bei ihrer Anwendung wird ein Rastergitter über den Parameterraum gelegt, an allen seinen Punkten der Wert der Zielfunktion berechnet und daraus die optimale Parameterkombination bestimmt. Die Vorzüge dieses Verfahrens liegen vor allem darin, daß es ohne jegliche a-priori-Kenntnisse über die Parameter in der Lage ist - bei genügend enger Rasterung - die Nähe des globalen Optimums zu finden. Es ist daher hervorragend geeignet, die für alle anderen Optimierungsverfahren benötigten Startwerte der Parameter zu beschaffen. Der Nachteil der Rastersuche liegt in der großen Zahl von Zielfunktionswertbestimmungen, die benötigt werden, um das Optimum genügend genau zu bestimmen. Diese Zahl steigt zudem mit der Potenz der Parameterzahl an, so daß das Modell nicht zu viele Parameter enthalten darf, wenn die Methode sinnvoll angewendet werden soll.

Die eigentlichen Suchverfahren ändern die Parameter, von Startwerten ausgehend, entweder nach einem deterministischen Algorithmus (SIMPLEX, COMPLEX, s. /63/) oder einer Zufallssuche (Evolutionsstrategie /129/, stochastische Optimierung /59/, /102/) solange, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist.

Ein gemeinsamer Vorzug dieser Suchverfahren ist ihre einfache Anwendung. Der Benutzer muß nur die Zielfunktion definieren, die dem Problem beliebig angepaßt werden kann. Die Algorithmen sind meist einfach, besonders die der stochastischen Optimierung, so daß sie leicht problemspezifisch modifiziert werden können. Nachteilig ist auch hier die "blinde" Suche nach dem Optimum, die bei den häufig vorkommenden engen "Tälern" der Antwortfläche (s. /63/) ein nur langsames Fortschreiten der Optimierungsvariablen in Richtung auf das Optimum verursacht. Dadurch werden auch bei diesen Methoden sehr viele Funktionsaufrufe benötigt, um zu einem befriedigenden Ergebnis zu kommen.

2.5.1.2 Gauß-Newton-Verfahren

Eine zielgerichtete Suche nach dem Optimum leisten neben den Gradientenverfahren, die hier nicht behandelt werden, Optimierungsstrategien nach dem Gauss-Newton-Verfahren. Diese von Gauß Anfang des 19. Jahrhunderts vorgestellte Methode zur Quadratsummenminimierung, entwickelt die nichtlineare Funktion in eine Taylorreihe. Durch die spezielle Form der quadratischen Zielfunktion werden dazu nur die partiellen Ableitungen erster Ordnung der Modellgleichungen benötigt, die in der sog. Jakobimatrix $\underline{X}$ zusammengefaßt sind. (Allgemeine Funktionen benötigen die Angabe der sog. Hesseschen Matrix, die aus den 2. partiellen Ableitungen gebildet wird.)

Die bei nichtlinearen Modellen iterativ anzuwendende Schätzvorschrift für den neuen Parametervektor $\underline{b}_{k+1}$, lautet für die gewichtete Quadratsummenminimierung :

$$\underline{b}_{k+1} = \underline{b}_k + \underline{P}_k \cdot \underline{X}^T \cdot \underline{W} \cdot \underline{e}_k$$

$$\underline{P}_k = \underline{A}_k^{-1} = (\underline{X}^T \cdot \underline{W} \cdot \underline{X})^{-1} \quad \underline{e}_k = (\underline{y} - \hat{\underline{y}}_k)$$

Der Vorzug der Gauß-Newton-Methode liegt darin, daß sowohl die Richtung als auch der Betrag des Korrekturvektors $\underline{b}_{k+1}$ angegeben wird. Bei linearen Modellen wird das Optimum zudem in einer Iteration erreicht.

In der Praxis wird der Gauß-Newton-Algorithmus in seiner ursprünglichen Form kaum angewendet, da er nur dann das Optimum sicher findet, wenn während der Iterationen der Gültigkeitsbereich der Linearisierung des Modells nicht verlassen wird. Außerdem muß die Präzisionsmatrix $\underline{A}$ stets invertierbar sein, d.h. es muß gelten: $\det(\underline{A}) \neq 0$.

Verbesserungen des Gauß-Newton-Algorithmus zielen einerseits daraufhin ab, die schlechte Konditionierung der Präzisionsmatrix zu beheben (Marquardt-Verfahren), bzw. die optimale Schrittlänge eines Iterationsschrittes in Gauß-Newton-Richtung durch Interpolation zu ermitteln (Box-Kanemasu).

Die Optimierung nach der von Marquardt /101/ vorgeschlagenen Methode ist die wohl am häufigsten angewandte Modifizierung des Gauß-Newton-Verfahrens. Der verbesserte Wert des Parametervektors wird mit

$$\underline{b}_{k+1} = \underline{b}_k + (\underline{A}_k + \lambda_k \cdot \underline{\Omega}_k)^{-1} \underline{x}^T \underline{W} \cdot \underline{e}_k$$

berechnet.

Die Addition der Diagonalmatrix $\underline{\Omega}$ (meist wird die Einheitsmatrix verwendet) zur Präzisionsmatrix ermöglicht die Invertierung des in Klammern stehenden Ausdrucks auch bei schlechter Konditionierung der Präzisionsmatrix $\underline{A}_k$. Dadurch ändert sich sowohl der Betrag als auch die Richtung des Verbesserungsschrittes gegenüber der Gauß-Newton-Methode. Ist λ genügend groß, weist er in Richtung des steilsten Abstiegs, während man für $\lambda \rightarrow 0$ die Gauß-Newton-Methode erhält.

Der Algorithmus erfüllt die plausible Forderung, zu Beginn der Iterationen, d.h. in großer Entfernung vom Optimum, den Parametervektor in Richtung des steilsten Abstiegs zu ändern, während bei großem k , d.h. in der Nähe des Optimums, der Gauß-

Newton Schritt verwendet wird.

Die trotz der verbreiteten Anwendung lautgewordene Kritik an der Effektivität des Marquardt-Verfahrens wird von Beck und Arnold /7, S.371ff/ zusammengefaßt, die auch einen Vergleich verschiedener Gauß-Newton-Verfahren bringen.

Eine weitere Klasse von Modifikationen des originalen Gauß-Newton-Verfahrens beruht auf der Beobachtung, daß in manchen Fällen die nach dem Gauß-Newton-Algorithmus berechnete Schrittlänge der Verbesserung des Parametervektors zu groß ist. Das kann zur Divergenz oder Oszillationen des Verfahrens führen.

Deshalb wird versucht, unter Beibehaltung der Richtung des Gauß-Newton-Schrittes, einen Faktor h_k (<1) so zu bestimmen, daß der neue Parametervektor $b(k+1)$ auf das Minimum der Quadratsumme in der Gauß-Newton-Richtung zeigt:

$$\underline{b}_{k+1} = \underline{b}_k + h_{k+1} \cdot \underline{p}_k \cdot \underline{x}_k^T \cdot \underline{w} \cdot \underline{e}_k$$

Interpolationsverfahren ermitteln nur einen annehmbaren Wert für h_{k+1} , ohne das Minimum der Quadratsumme entlang der Gauß-Newton-Richtung genau zu bestimmen.

Flußdiagramme zu Interpolationsmethoden sind in Beck und Arnold /7/ (für die Methode nach Box-Kanemasu) zu finden, Bard /6, S. 172f/ beschreibt ein auf der Gauß-Newton-Richtung aufbauendes Interpolations-Extrapolationsverfahren.

Ein vielversprechendes Optimierverfahren, das die Idee von Marquardt mit einer Interpolationsmethode vereint, ist die von Jones /75/ vorgestellte SPIRAL-Methode. Sie interpoliert den optimalen Parameterschritt nicht in der Gauß-Newton-Richtung, sondern in der Ebene, die im Marquardt-Verfahren von den Vektoren in Richtung des steilsten Abstiegs und in Gauß-Newton-Richtung aufgespannt wird. Für ihre Anwendung liegen jedoch noch kaum Erfahrungen vor.

2.5.2 Beurteilung der Ergebnisse

2.5.2.1 Vertrauensbereiche der Parameter

Die Güte der mit einem Optimierprogramm ermittelten Parameterschätzwerte wird meist durch die Angabe statistischer Vertrauensbereiche bzw. -intervalle beurteilt. Ein Vertrauensbereich ist eine p-dimensionale Hyperfläche, die den Schätzwert $\underline{b}$ des Parametervektors $\underline{\beta}$ umgibt. Führt man die neuen Koordinaten $(\underline{b}-\underline{\beta})$ ein, ergibt sich folgende Darstellung der verschiedenen Vertrauensbereiche, die in Abb.10 für den zweidimensionalen Fall graphisch dargestellt ist:

- a) der nichtlineare konturgetreue Vertrauensbereich
wird aus der Beziehung

$$\frac{(S(\underline{\beta}) - S_{\min})/p}{S_{\min}/(n-p)} = F_{1-\alpha, (p, n-p)}$$

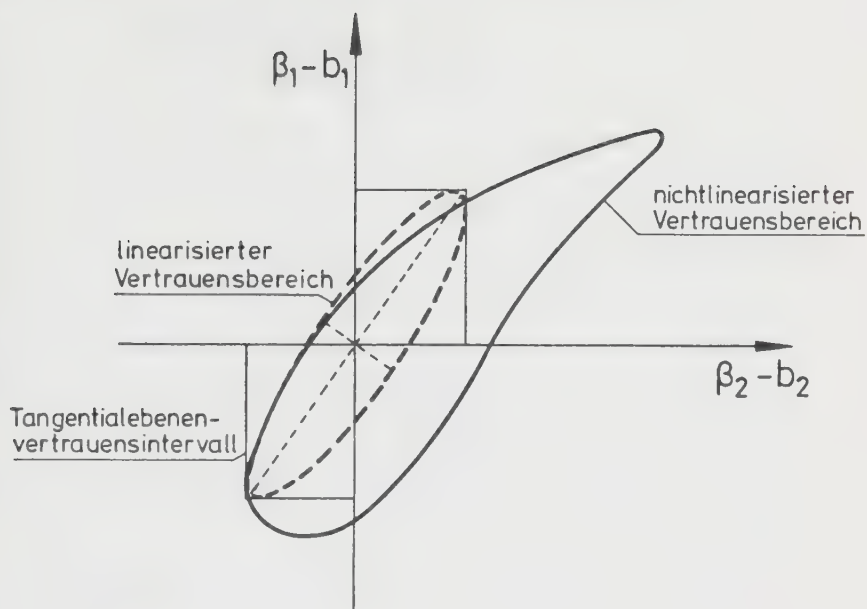
ermittelt. $S(\underline{\beta})$ ist dabei die durch Variation des Parametervektors erzeugte Quadratsumme, $S_{\min}$ die nach der Optimierung vorliegende minimale Quadratsumme und $F_{1-\alpha, (p, n-p)}$ der Tabellenwert der F-Verteilung für die Konfidenzzahl α und $(p, n-p)$ Freiheitsgrade. Wegen ihrer schwierigen Berechnung werden die nichtlinearen Vertrauensbereiche in der Praxis kaum angewandt.

- b) beim linearisierten Vertrauensbereich
wird auf die Taylorentwicklung des Modells zurückgegriffen, die schon bei der Gauß-Newton-Methode verwendet wurde:

$$(\underline{b}-\underline{\beta})^T \underline{A} (\underline{b}-\underline{\beta}) = p \cdot s^2 \cdot F_{1-\alpha, (p, n-p)}$$

s^2 ist ein Schätzwert der experimentellen Fehlervarianz, der aus Wiederholversuchen oder durch die Beziehung

$$s^2 = S_{\min}/(n-p)$$



Vertrauensbereiche der Parameter im zweidimensionalen Fall

Abb.10

ermittelt werden kann.

Die sog. Vertrauensintervalle erlauben eine numerische Angabe der Genauigkeit der Parameterschätzung.

Die nichtlinearen individuellen Vertrauensintervalle sind die Schnittpunkte der Hauptachsen in einem $(\underline{b}-\underline{\beta})$ -Diagramm mit dem nichtlinearen Vertrauensbereich. Sie müssen mit einem Suchverfahren iterativ ermittelt werden.

Für die individuellen linearen Vertrauensintervalle gilt die Beziehung:

$$-\sqrt{P_{k,k}} \cdot s^2 \cdot t_{\gamma, (n-p)} \leq b_k \leq \sqrt{P_{k,k}} \cdot s^2 \cdot t_{\gamma, (n-p)}$$

$P_{k,k}$ ist dabei das k-te Diagonalelement der Dispersionsmatrix $\underline{P}$, $t_{\gamma, (n-p)}$ der Tabellenwert der t-Verteilung für die Konfidenzzahl γ und $(n-p)$ Freiheitsgrade.

Die Tangentialebenenvertrauensintervalle schließlich erhält man durch Projektion der Extremwerte des Hyperellipsoids auf seine Hauptachsen und berechnet sie mit:

$$-\sqrt{p \cdot P_{k,k} \cdot s^2 \cdot F_{1-\alpha, (p, n-p)}} \leq b_k \leq +\sqrt{p \cdot P_{k,k} \cdot s^2 \cdot F_{1-\alpha, (p, n-p)}}$$

2.5.2.2 Korrelationsmatrix der Parameter

Die Korrelationen der Parameter untereinander, die sich in langgestreckten Formen des gemeinsamen Vertrauensbereiches äußert, führen dazu, daß die Parameter einzeln nur ungenau bestimmt werden können. Die einzelnen Korrelationswerte der Parameter sind in der Korrelationsmatrix $\underline{R}$ zusammengefaßt, die sich aus der Dispersionsmatrix $\underline{P}$ berechnen läßt:

$$R_{ij} = P_{ij} \cdot \{P_{ii} \cdot P_{jj}\}^{-1/2}$$

Ihre Diagonalelemente sind gleich eins, der Wert der Nichtdia-

gonalelemente schwankt zwischen +1 und -1. Steigt der Wert eines Nichtdiagonalelements von $\underline{R}$ über ± 0.9 an, sind die zugehörigen Parameterwerte stark korreliert.

Eine starke Korrelation von Parametern kann durch

- schlecht geplante Versuche
- zuviele Parameter im Modell
- die Struktur des Modells

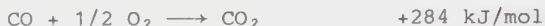
verursacht werden.

Im ersten Fall hilft eine spezielle Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung (s. 2.4), im zweiten eine Vereinfachung des Modells. Ist die Korrelation der Parameter jedoch strukturimmanent (Fall 3), ein Beispiel ist die stets starke Korrelation zwischen dem Stoßfaktor und der Aktivierungsenergie im Arrheniusterm, kann höchstens eine Reparametrisierung des Modells versucht werden.

3. Realisierung des Konzepts

3.1 Untersuchte Reaktion

Für die experimentellen Untersuchungen wurde als Reaktion die katalytische CO-Oxidation



gewählt, da sie für Testzwecke einige Vorteile besitzt:

- sie ist stöchiometrisch einfach;
- alle Reaktanden sind gasförmig und daher leicht zu dosieren;
- die CO- und CO₂-Konzentration können mit handelsüblichen Infrarot-Gasanalysatoren kontinuierlich gemessen werden;

Als Nachteile stehen dem gegenüber:

- die hohe Wärmetönung der Reaktion kann zu Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung führen;
- es ist bekannt, daß es in bestimmten Einstellbereichen der Konzentrationen zu Mehrdeutigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit kommen kann /58/, /120/;

Als Katalysator wurde ein Industriekontakt auf Kupferbasis gewählt (BASF, R3-11), dessen Eigenschaften Tab.1 entnommen werden können. Sie stammen teils aus Herstellerangaben, teils wurden sie im institutseigenen Katalysatortestlabor ermittelt.

Der kleine mittlere Porenradius von $\approx 63 \text{ \AA}$ deutet darauf hin, daß in den Poren mit Knudsendiffusion zu rechnen ist, was bei der Abschätzung der Porendiffusion (s. Anhang 2) berücksichtigt werden muß.

Die Obergrenze der Arbeitstemperatur ist mit 523K angegeben. Wegen der großen Aktivität des Katalysators wurde der Temperaturbereich der Versuche auf maximal 483K begrenzt.

Katalysatoreigenschaften

Typ	BASF R3-11
Schüttdichte	0.78 g/cm ³
Porosität des Kat.-Bettes	0.71
wahre Dichte	3.20 g/cm ³
Scheindichte	1.33 g/cm ³
spez. Porenvolumen (He)	440 mm ³ /g
spez. Porenvolumen (Hg)	244 mm ³ /g
Porosität des Kat.-Korns	0.58
mittlerer Porenradius (Makro)	kein Max.
mittlerer Porenradius (Mikro)	$\sim 6.3 \cdot 10^{-8}$ cm
BET-Oberfläche ORR-Analyser	241.1 m ² /g
Wärmeleitfähigkeit	$3.2 \cdot 10^{-3}$ J/cm/sec/K
Bruchfestigkeit	~ 100 kg/Pellet

Tab.1

3.2 Apparatur

Eine Apparatur, die in der Lage ist, vollautomatisch Versuchspläne durchzuführen, besteht neben dem zur Steuerung notwendigen Rechner aus drei Hauptteilen (s. Abb. 11, 12):

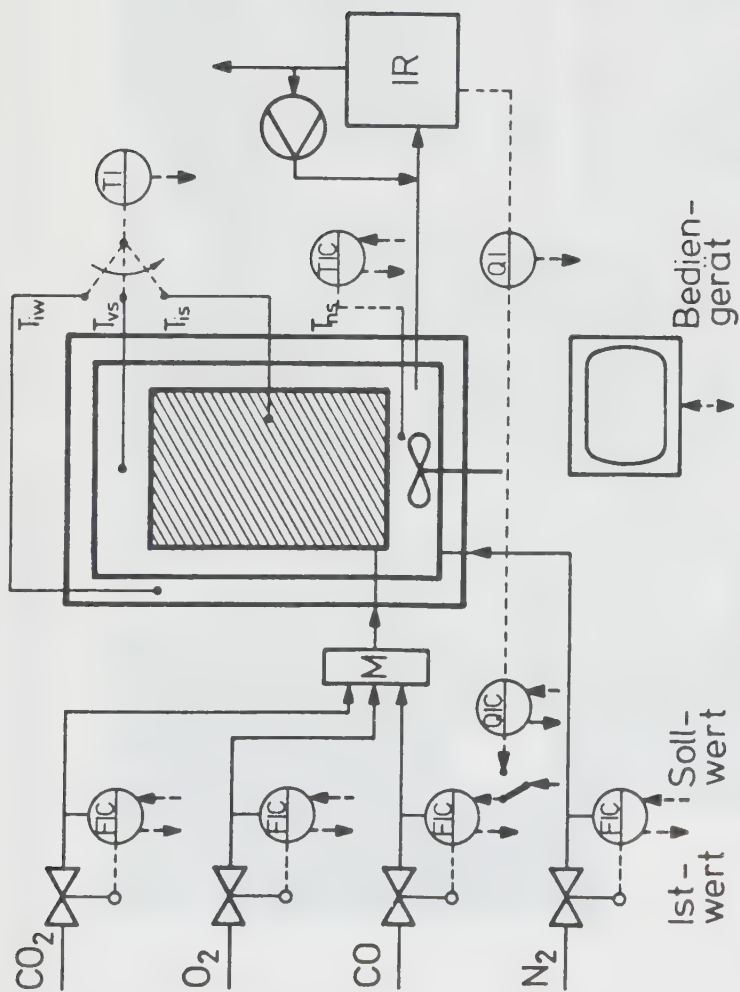
- a) der computersteuerbaren Dosierung der Reaktanden
- b) einem geeigneten Reaktor mit rechnersteuerbarer Heizung
- c) einem Analysengerät für die Reaktanden

3.2.1 Dosierung

Die Dosierung jeder einzelnen Komponente (CO , CO_2 , O_2 , N_2) besteht aus der Kombination eines Massendurchflußmeßgeräts (Brooks, Modell 5810) mit einem Magnetstellventil und einem PI-Regler (Siemens-Teleperm). Der Telepermregler hat gegenüber dem originalen Steuergerät der Dosierung hinsichtlich der Kopplung an den Rechner folgende Vorteile:

- die Regler sind zwischen Handbetrieb, SPC-Betrieb (set point control, d.h. der Rechner gibt den Sollwert vor), und DDC-Betrieb (direct digital control, d.h. der Regler dient nur als back-up Regler bei Rechnerausfall) umschaltbar;
- zum Anschluß an einen Rechner sind zwei handshake-Leitungen vorhanden, über die sich Regler und Rechner ihren jeweiligen Zustand signalisieren;
- in Störungsfällen (Rechnerausfall, Stromausfall) hält der Regler den eingestellten Sollwert bei, so daß bei einem Rechnerausfall der Betriebspunkt der Anlage beibehalten wird. Daneben kann bei Rechnerausfall auch ein vorher festgelegter Sicherheitswert angesteuert werden;

Weitere Einzelheiten zur Regelung der Dosierung und ihrer Steuerung durch den Rechner sind in /143/ zu finden.



Schema der Versuchsanordnung für die CO-Oxidation

Abb. 11

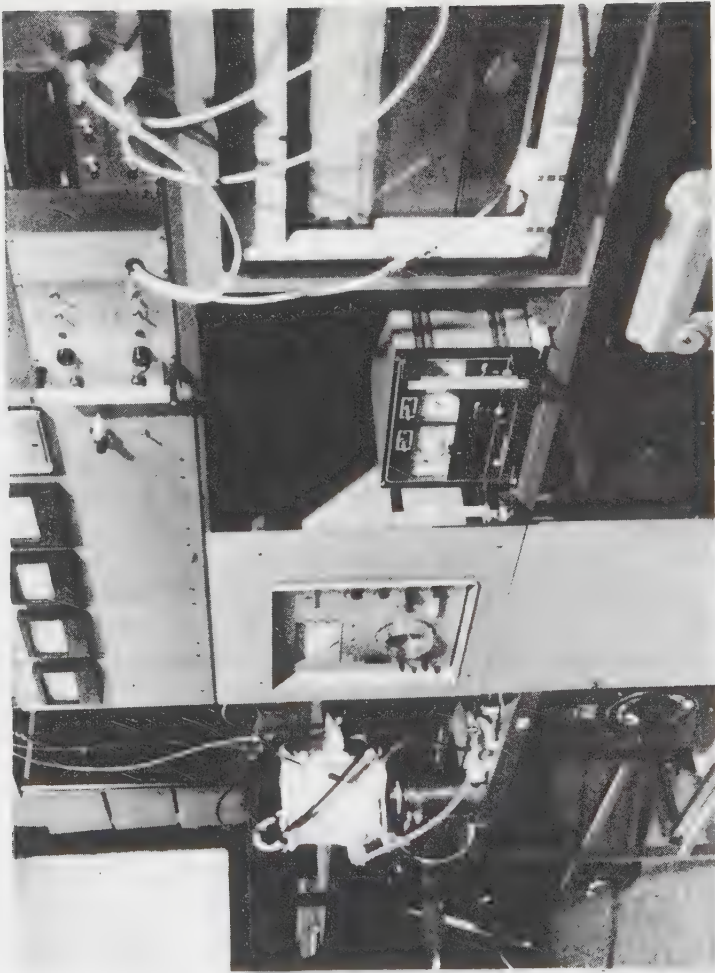


Abb.12

Photographie der Versuchsanordnung

3.2.2 Reaktor

Als Versuchsreaktor wurde der am Institut bereits mehrfach eingesetzte Kreislaufreaktor mit innerem Kreislauf verwendet /65/. Da der Katalysatorkorb mit seinem Fassungsvermögen von 200ml für die eingesetzten Katalysatormengen (maximal 10g) zu groß war, wurde der obere Teil des Reaktors mit einem Stahlzylinder abgedichtet und das noch verbleibende Leervolumen des Katalysatorkorbs mit Glaskugeln aufgefüllt. Die Temperatur im Reaktor kann mit drei Thermoelementen (Ni-Cr-Ni), einem vor (T_{vs}), einem in (T_{is}), einem nach der Katalysatorschüttung (T_{ns}) kontrolliert werden (s. Abb. 13).

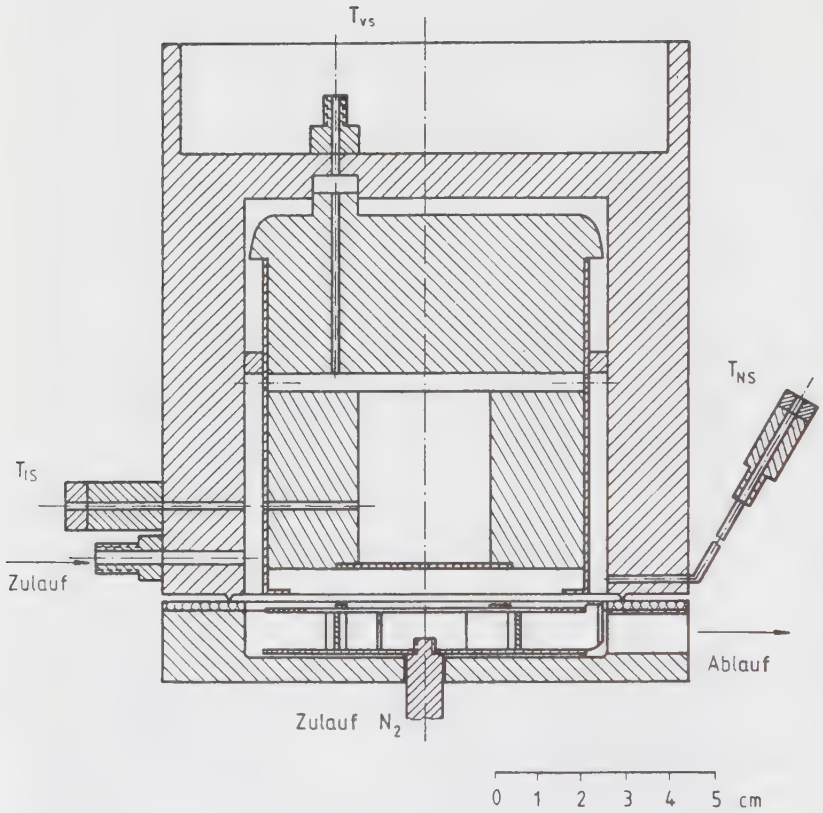
Da der Reaktorbetrieb mit dem Reaktionsraum über die Antriebswelle in Verbindung steht, wird die Inertkomponente von unten durch den Motorraum eingeleitet.

Die Reaktorheizung besteht aus 6 im Reaktormantel liegenden Heizstäben, die Temperatur wird mit einem PID-Regler (Siemens-Teleperm) konstant gehalten. Die Kopplung der Temperaturregelung an den Rechner ist mit der der Gasdosierung identisch. Die Temperaturwerte der nicht am Thermoelementverstärker des Reglers angeschlossenen Thermoelemente werden über ein Mehrkanaltemperaturerfassungsgerät (Analog-Devices) an den Rechner gegeben.

Der verwendete Reaktorbetrieb erreicht eine hohe Drehzahl (Leerlaufdrehzahl ≈ 12000 UpM), wodurch auch bei Normaldruck eine ideale Durchmischung der Reaktanden garantiert ist, wie sich in den Versuchen zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung im Reaktor bestätigt (s. Anhang 1). Die Drehzahl kann zur Schonung des Antriebs mit einem Stelltransformator verringert werden.

3.2.3 Analyse

Da die CO-Oxidation eine stöchiometrisch einfache Reaktion ist, genügt die Konzentrationsmessung einer Komponente zur Beschreibung des Zustands im Reaktor, wenn der Zulauf konstant gehalten



Oberteil des Kreislaufreaktors

wird. Die gewünschte Konzentrationsregelung erfordert möglichst eine kontinuierliche Analyse. Daher fand ein Infrarot-CO-Analysengerät (Häresus) Verwendung. Der Anzeigebereich von 0-3Vol% CO begrenzt allerdings den Einstellbereich der CO-Konzentration für die konzentrationsgeregelten Versuche. Das Gerät gibt seine Meßergebnisse als Analogwerte von 2-10V (oder als Strom, 4-20mA) an den Rechner weiter. Für die einwandfreie Funktion des Geräts ist ein minimaler Zustrom von 500ml/min nötig, deshalb wird ein Teil des zu analysierenden Reaktionsgemisches von der eingebauten Pumpe im Kreislauf geführt.

3.3 Rechner mit Peripherie

Zur Realisierung des automatischen on-line-closed-loop-Betriebs stand am Institut ein Siemens Prozeßrechner 330 mit Peripherie zur Verfügung.

Die Hauptbestandteile der Prozeßrechenanlage sind :

- Zentraleinheit (16 bit) mit 128kbyte Hauptspeicher;
- 2 Fest-, 2 Wechselplattenlaufwerke mit je 5Mbyte Speicherkapazität;
- 2 Bildschirmterminals (Datensichtstationen) im Rechenzentrum;
- mehrere Blattschreiber als Bediengeräte bei den Anlagen in verschiedenen Labors;
- 1 Grafiksichtstation und ein Plotter;
- analoge und digitale Schnittstellen, bestehend aus :
 - Analogeingaben, in verschiedenen Meßbereichen umschaltbar (12 bit, 16×Strom, 16×Spannung, integrierend, bzw. Momentanwerteingabe);
 - Analogausgaben (12bit, 16×Strom, 0-20mA);
 - Digitaleingaben (16×dynamisch, 16×statisch);
 - Digitalausgaben (16×dynamisch (Impuls), 16×statisch (Relais));

Die Programmierung des Rechners kann in Siemens-Prozeß-FORTRAN,

einer Obermenge von FORTRAN-IV, und in Assembler erfolgen.
Die Verbindung zwischen dem Computer und den einzelnen Anlagen wird über standardisierte Anschlußfelder im Rechenzentrum und den Labors hergestellt.

3.4 Software

Das Softwarekonzept zum Betrieb einer Versuchsanlage im closed-loop mit einem Rechner besteht im Kern aus Programmen zur

- Versuchsplanung
- Versuchsdurchführung
- Versuchsauswertung

(Abb.14).

Der Teil "Versuchsdurchführung" beinhaltet die Schnittstellen zur Anlagensteuerung und Meßwerterfassung. An die Versuchsauswertung schließt sich die Archivierung und Weiterverarbeitung der Ergebnisse an.

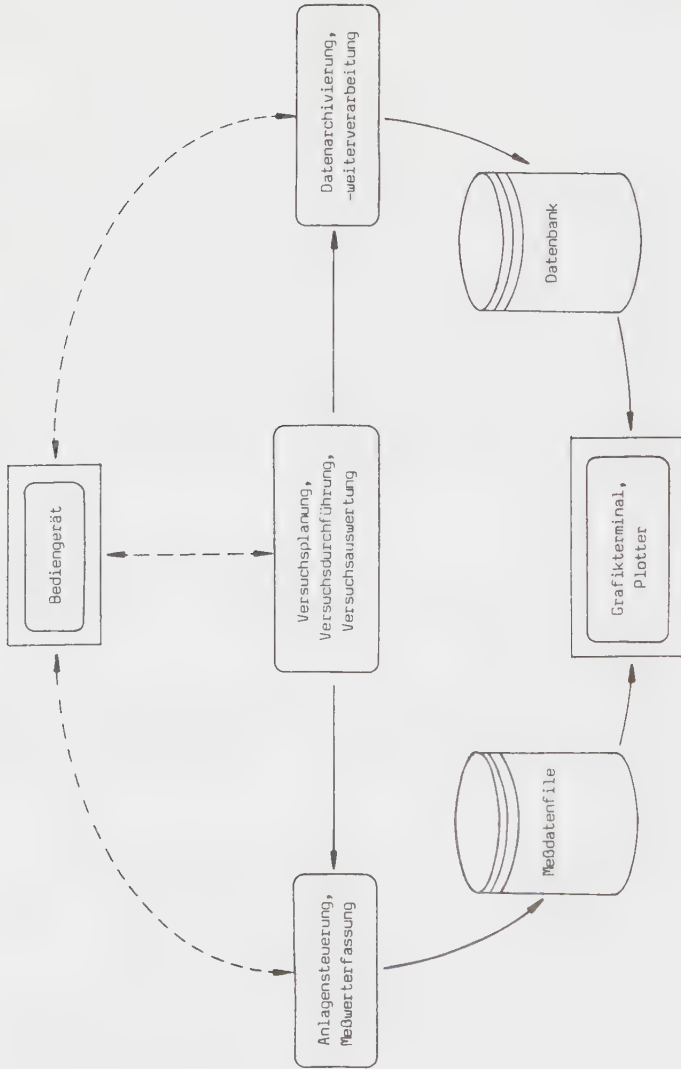
Bei der Beschreibung der Software wird nur auf die wichtigsten Elemente der Programmpakete näher eingegangen, die vollständige Dokumentation der Programme ist am Institut hinterlegt /21/.

Die Programme wurden auf dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Siemens-Prozeßrechner in Prozeß-FORTRAN implementiert. Alle FORTRAN-Programme sind, wenn nicht anders vermerkt, selbst erstellt worden.

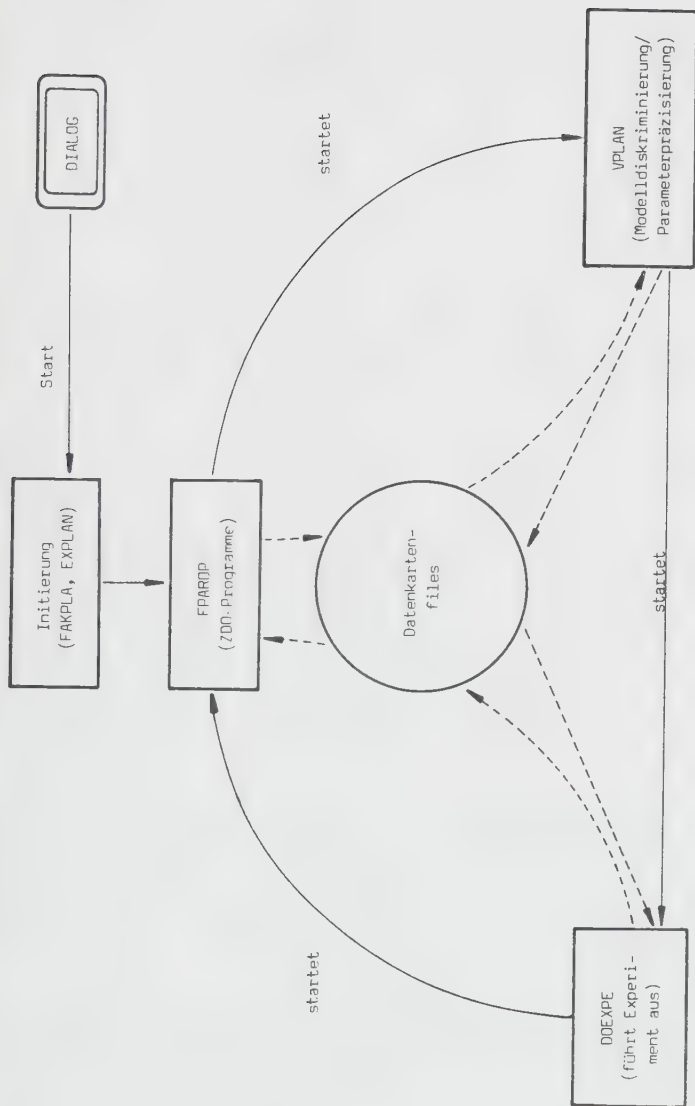
3.4.1 Programme zur Durchführung der sequentiellen Versuchsplanungsstrategien

Dem Ablauf der sequentiellen Versuchsplanungsstrategien entsprechend besteht die zugehörige Software hauptsächlich aus den drei Programmen zur Versuchsplanung, Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung (s. Abb.15).

Um diese Programme auch eigenständig verwenden zu können, erfolgt die Dateneingabe jeweils über normale Datenkarten bzw. zu Datenkarten äquivalente Files (1 Satz gleich 80 bytes ASCII-Zeichen). Der automatische Informationskreislauf kommt dadurch zustande, daß am Programmende jedes einzelne Programm die Datenkarten für das nächstfolgende Programm auf den entsprechenden Datenkartenfile schreibt und dieses startet. Durch ein derartiges Verfahren wird gewährleistet, daß ein sequentieller



Grundstruktur des Softwarekonzepts



Programme für den closed-loop-Betrieb

Abb. 15

Versuchsplan nach einer Unterbrechung mit jedem der drei Programme wieder gestartet werden kann. Zudem ist es damit möglich, die Programme einzeln zu entwickeln und ihre Struktur den Erfordernissen der Teilprobleme anzupassen. Ein weiterer Vorzug der Verwendung von Datenkartenfiles besteht darin, daß sie mit einem Standardeditierprogramm am Bildschirm erstellt und geändert werden können.

3.4.1.1 Sequentielle Versuchsplanung

Das Programm zur sequentiellen Versuchsplanung (V1PLAN) ist weitgehend unter Verwendung eines Unterprogrammpakets für Matrizenalgebra geschrieben worden. Die Idee dazu wurde von Brandt /18/ übernommen (Beschreibung s. /21/). Die Unterprogramme enthalten die wichtigsten Matrizenoperationen, so daß der Anwender eine komplizierte Formel Zeile für Zeile in ein Programm auflösen kann.

Diese Vorgehensweise ermöglicht eine sehr flexible Programmierung. Änderungen an der Struktur der Varianz-Kovarianzmatrix oder Erweiterungen für Mehrfachantworten lassen sich damit ohne weiteres realisieren (s. /13/). Die eigentlichen Unterprogramme, die hier in der einfachsten Weise implementiert worden sind, können bezüglich Geschwindigkeit und Rundungsfehlerakkumulation optimiert werden, ohne die Hauptprogramme zu tangieren.

Um dem Anwender die Anpassung von Dimensionen bei einer Änderung seiner Modellgleichungen zu ersparen, sind alle Felder in dem Programm durchgehend dynamisch dimensioniert. Ein übergeordnetes Hauptprogramm teilt den zur Verfügung stehenden Speicherplatz entsprechend der Zahl der Vorversuche, der Modelle und der Parameter ein.

Nach der Aufteilung des Speichers erfolgt im eigentlichen Hauptprogramm die Eingabe der restlichen Daten. Es schließt sich die Berechnung der Dispersionsmatrizen $\underline{P}$ der Modelle an (P1MAT), sofern sie nicht aus der vorausgegangenen Parameter-

optimierung zur Verfügung stehen. Für die notwendige Invertierung der Präzisionsmatrizen A wird ein Verfahren mit doppelter Pivotsuche nach Gauß-Jordan-Rutishauser eingesetzt (Subroutine GJR der Institutsprogrammbibliothek). Da die Invertierung mit numerischen Problemen verbunden sein kann, wird zur Überprüfung des Ergebnisses auf Wunsch die durch die Dimension von P dividierte Summe der Diagonalelemente der Prüfmatrix A·P, die gleich eins sein müßte, und die Summe der Nichtdiagonalelemente, die im Idealfall Null beträgt, ausgegeben.

Die Hauptaufgabe des Programms besteht in der Ermittlung der optimalen Einstellwerte der Versuchsplanungskriterien zur Modelldiskriminierung nach Box-Hill, Hunter-Reiner oder Buzzi-Ferraris, sowie bei Bedarf zur Parameterpräzisierung nach Box-Lukas (V1KRIT). Die Suche nach den Maxima der einzelnen Kriterien geschieht mit der in Abschnitt 2.5 besprochenen Rastersuche (X1RAST). Da für dieses Verfahren keine Vorlage in der Literatur gefunden wurde und es sich auch bei der Optimierung bewährt hat (s. Abschnitt 3.4.1.3), ist in Anhang 3 eine Liste des entsprechenden Unterprogramms abgedruckt.

Da die Varianzen der berechneten Antworten infolge numerischer Probleme unsinnige Werte annehmen können /31/, werden sie - einem Vorschlag von Donati und Buzzi-Ferraris folgend /31/ - auf das zehnfache der experimentellen Fehlervarianz begrenzt. Für die Variante der sequentiellen Versuchsplanung, bei der Wiederholversuche unterdrückt werden (V2PLAN), wird für jeden Rasterpunkt ein Unterprogramm aufgerufen, das feststellt, ob der Punkt bereits in der Einstellmatrix der vorausgegangenen Versuche enthalten ist. Dieses Unterprogramm kann auch zur Einhaltung impliziter Grenzen der Einstellvariablen eingesetzt werden, wie es z.B. bei zündfähigen Gemischen erforderlich sein kann.

Zum Schluß des Programms werden die Datenkarten für das im closed-loop folgende Programm zur Versuchsdurchführung (DOEXPE) auf den entsprechenden Datenkartenfile geschrieben und das Programm gestartet.

3.4.1.2 Versuchsdurchführung

Das Programm zur Durchführung eines Versuchs (DOEXPE) übernimmt die Einstellgrößen des neuen Versuchspunkts vom Programm zur Versuchsplanung und stellt bzw. regelt die Variablen auf die neuen Niveaus ein (KONZRE). Danach wartet es solange, bis der neue stationäre Zustand erreicht ist, berechnet die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion (s. Tarhan /139/, S.59) sowie den Umsatz und schreibt alle relevanten Größen des Versuchs auf einen Versuchsdatenfile (VDATFI).

Die Programmierung der Schnittstellen zur Apparatur wird in Abschnitt 3.4.2, die Weiterverarbeitung der Versuchsdaten in Abschnitt 3.4.3 besprochen.

Die zwei wesentlichen Aufgaben des Programms zur Versuchsdurchführung sind die Konzentrationsregelung und die Erkennung des stationären Zustands.

Die Stationarität eines Analogsignals wird durch das Unterprogramm STATIO festgestellt. Der Anwender kann zwischen mehreren, statistisch begründeten oder heuristischen Kriterien zur Stationaritätsprüfung wählen (s. Abb. 16).

Die Konzentrationsregelung besteht aus den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Algorithmen zur Führungs- bzw. Störgrößenregelung. Die Umschaltung von der Führungsregelung auf die Störungsregelung erfolgt, wenn der Istwert der Schlüsselkomponente (CO) in einem Toleranzband um den vorgegebenen Sollwert liegt. Durch die freie Wahl des Toleranzbandes kann der Umschaltpunkt zwischen reiner Führungsregelung (z.B. bei quasistetig sich ändernden Sollwerten) und reiner Störungsregelung (z.B. bei Langzeitversuchen zur Katalysatoralterung) verschoben werden. Das Verhalten der Konzentrationsregelung kann sowohl durch die Regelparameter als auch durch die Wahl des Stationaritätskriteriums beeinflusst werden (s. 2.2).

Das Versuchsende ist erreicht, wenn die letzten n Werte der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls in einem Toleranzband um den aus ihnen gebildeten Mittelwert liegen. Der

SUBROUTINE STATIO(NRAN)	
INPUT : Nr. der Analogeingabe, die auf Stationarität geprüft werden soll	
NSTA	Rücksprung in das aufrufende Programm, wenn :
1)	N1RE Wiederholmessungen (Zeitabstand $W1TIME * Z1EI$) im Toleranzband $\pm TOLERA(NRAN)$ um ihren Mittelwert liegen;
2)	der Test auf Inversion für N1RE Messungen im Zeitabstand $W1TIME * Z1EI$ erfüllt ist; (s. Himmelblau /60/, S.78ff.)
3)	$W1TIME * CO11$ Zeiteinheiten $Z1EI$ vergangen sind
4)	Kriterium 1) und anschließend 2) erfüllt ist;
5)	Kriterium 3) und anschließend 2) erfüllt ist;
RETURN	

Versuch wird auf jeden Fall abgebrochen, wenn eine bestimmte Maximalzeit überschritten ist.

Nach Beendigung des Experiments werden Datum, Uhrzeit sowie alle Ist- und Sollwerte auf eine spezielle Datei abgelegt. Auf sie kann dann mit Verarbeitungsprogrammen zugegriffen werden (s. 3.4.3).

Zuletzt werden noch die Datenkarten für das Programm zur Versuchsauswertung auf den Datenkartenfile geschrieben und das Programm gestartet.

3.4.1.3 Versuchsauswertung

Im Programm zur Versuchsauswertung (FPAROP) werden die Parameter aller vorgeschlagenen Modelle ermittelt und statistische Maßzahlen zur Beurteilung der Anpassung der Modellantworten an die gemessenen Versuchsantworten berechnet. Die Güte der einzelnen Modelle kann außerdem durch eine grobe graphische Auftragung der Antworten gegen die Einstellvariablen auf dem Ausgabegerät visuell begutachtet werden.

Den größten Teil des Programms beanspruchen die Routinen zur Parameteroptimierung, die - abgesehen von der Rastersuche - der ZDO-Programmbibliothek /57/ entnommen werden konnten. Wegen des Umfangs der einzelnen Programmteile ist es nötig, das Gesamtprogramm in mehrere Teile zu segmentieren, da der maximal zur Verfügung stehende Laufbereich nur 80 kbyte beträgt.

Der Anwender kann zwischen drei Optimierunterprogrammen, - der Rastersuche, dem COMPLEX-Verfahren und der nach Marquardt modifizierten Gauß-Newton-Methode - wählen. Durch die Festlegung eines Steuerparameters werden die Optimier Routinen miteinander kombiniert. Liegen keinerlei Anhaltspunkte für Startwerte der Modellparameter vor, können diese zunächst mit einer logarithmischen Rastersuche ermittelt werden. Das damit erreichte Optimum wird dann mit dem COMPLEX-Verfahren verbessert, die Feinoptimierung erfolgt schließlich mit dem Marquardt-Verfahren.

Um bei den weiteren sequentiellen Versuchen die zeitaufwendige

Rastersuche abzuschalten, kann nach dem ersten Optimierlauf der Steuerparameter der Optimierung geändert werden.

Sollte während der Optimierung der zulässige Zahlenbereich des Rechners ($\pm 10^{38}$ bei einfacher Genauigkeit) verlassen werden, führt das normalerweise zu einem Programmabbruch. Da dieses Verhalten beim closed-loop-Betrieb höchst unerwünscht ist, wird in den kritischen Bereichen der Optimierprogramme die Standardfehlerbehandlung abgeschaltet und durch eine gesonderte Fehlerbehandlung ersetzt.

Sind die Parameter aller Modelle ermittelt, wobei für jedes Modell ein anderes Optimierverfahren gewählt werden kann, erfolgt zur visuellen Einordnung der Modelle eine graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Einstellvariablen auf dem Ausgabegerät. Zu diesem Zweck wurde ein in /112/ enthaltenes Plotprogramm an die hier verwendeten Ausgabegeräte (Schnelldrucker, Blattschreiber, Datensichtstation) angepaßt.

Zur Beurteilung der einzelnen Modelle anhand von statistischen Parametern werden neben der Quadratsumme (OLS), die Modellvarianz $\hat{\sigma}_1^2$ ($=\text{OLS}/(n-p)$) und die Wahrscheinlichkeitsdichte $p_{d,1}$ nach der Formel von Box und Henson (s.2.4) sowie die a-posteriori-Wahrscheinlichkeit der Modelle angegeben. Als experimentelle Fehlervarianz σ_{ex}^2 wird die mit einem Sicherheitsfaktor von zwei multiplizierte kleinste Modellvarianz $\hat{\sigma}_{\min}^2$ verwendet.

Durch diese Abschätzung der experimentellen Fehlervarianz ist der im Programm folgende F-Test auf Modelladäquatheit ein relatives Maß der Modellgüte, der auf das jeweils beste Modell bezogen ist.

Die momentane Reihenfolge der Modelle untereinander wird durch das Verhältnis der minimalen Modellvarianz zu den einzelnen Modellvarianzen der jeweiligen Modelle wiedergegeben. Dagegen ist in der a-posteriori-Wahrscheinlichkeit der gesamte Verlauf des sequentiellen Versuchsplans enthalten.

Erfüllt ein Modell nicht den Adäquatheitstest, wird ein Flag gesetzt, damit sein Einfluß auf den nächsten zu planenden Versuch für das Kriterium von Buzzi-Ferraris unterdrückt werden kann. Sind weniger als zwei Modelle adäquat und soll der Ver-

suchsplan nach dem Kriterium von Buzzi-Ferraris durchgeführt werden, wird für den nächsten Versuch auf das Versuchsplanungskriterium zur Parameterpräzisierung (S.2.4) für das schlechteste Modell umgeschaltet.

Zur einfacheren Weiterverarbeitung der Ergebnisse der Versuchsauswertung werden die Parameter aller Modelle, sowie die oben angegebenen Kennzahlen zur Beurteilung der Modelle auf einen Datenfile geschrieben (s. 3.4.3).

Zum Abschluß werden, wie bei den Programmen zur Versuchsplanung und Durchführung die Datenkarten für das im closed-loop folgende Programm zur Versuchsplanung auf den zugehörigen File abgelegt und das Programm gestartet.

3.4.2 Software zur Anlagensteuerung und Meßwerterfassung

Der Teil der Software, der über die Rechnerperipherie mit der Versuchsauswertung kommuniziert, ist am stärksten von dem verwendeten Computertyp abhängig. Das Ansprechen der Schnittstellen und Echtzeitfunktionen des Rechners kann durchweg nur in der jeweiligen Assemblersprache des Rechners erfolgen. Bei Prozeßrechnern stehen in der Regel Erweiterungen gängiger höherer Programmiersprachen zur Verfügung, die diese Assemblerprogramme in Unterprogrammform schon enthalten. Diese Prozeduren sind für den Anwender aber keineswegs völlig transparent, d.h. er muß sich trotzdem mit der Rechnerkonfiguration (Speicheraufteilung, Betriebssystem usw.) auseinandersetzen. Bei einem Prozeßrechner mit Multitasking-Echtzeitbetriebssystem, wie der hier verwendeten Siemens 330, bedeutet das für den Anwender eine beträchtliche Umstellung gegenüber der Benutzung eines Großrechners.

Die Möglichkeit, mehrere Programme gleichzeitig ablaufen zu lassen (Multitasking), erleichtert das Aufspalten des Softwarekonzepts in mehrere Teilprogramme. Vor allem können Programme zur Überwachung der Anlage und zur Protokollierung der Versuchsdaten von der eigentlichen closed-loop-Software getrennt werden und im Hintergrund parallel arbeiten.

Die Kommunikation der Programme zur Anlagensteuerung untereinander geschieht über einen gemeinsamen Speicherbereich (GLOBAL COMMON), dessen Variablen auch mit einem Dialogprogramm am jeweiligen Bediengerät ausgegeben und geändert werden können. Die wichtigsten Programme, die an den GLOBAL COMMON teilhaben, zeigt Abb.17.

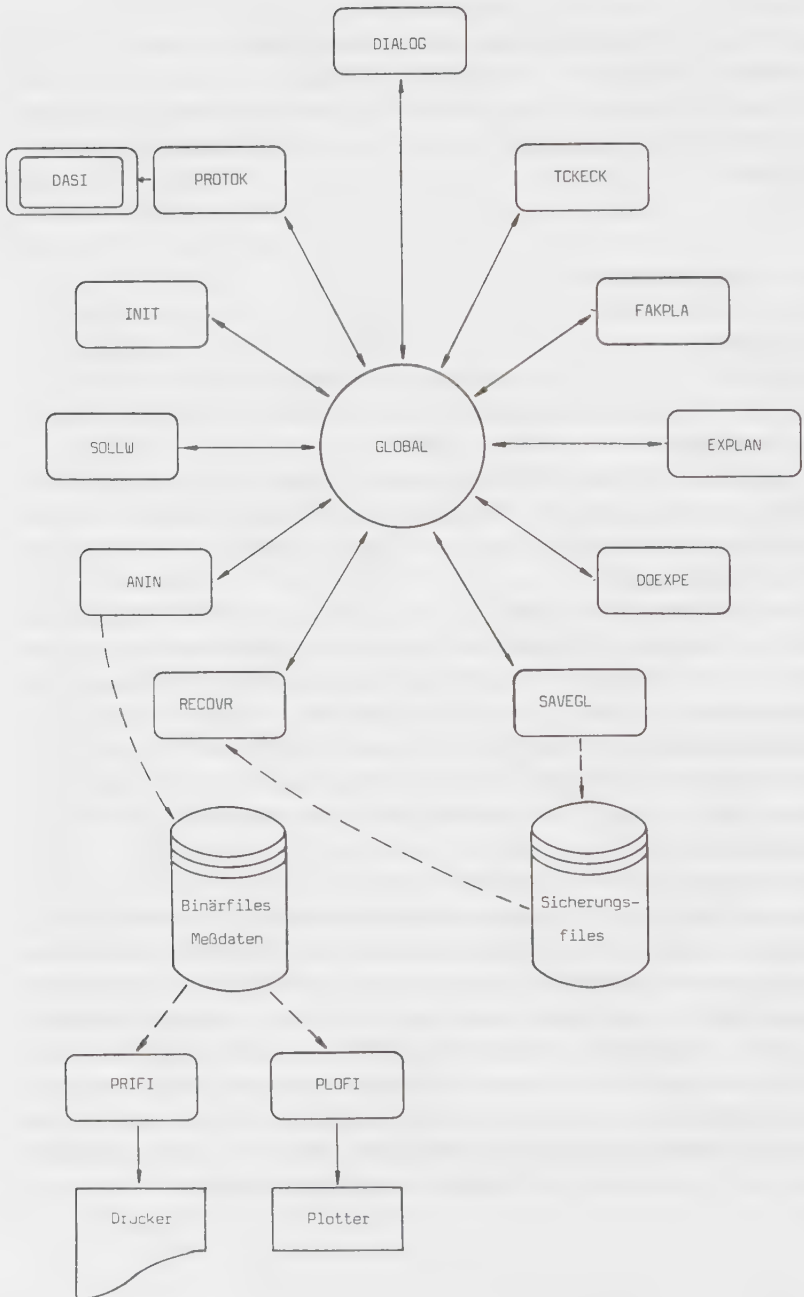
3.4.2.1 Ansteuern der Schnittstellen

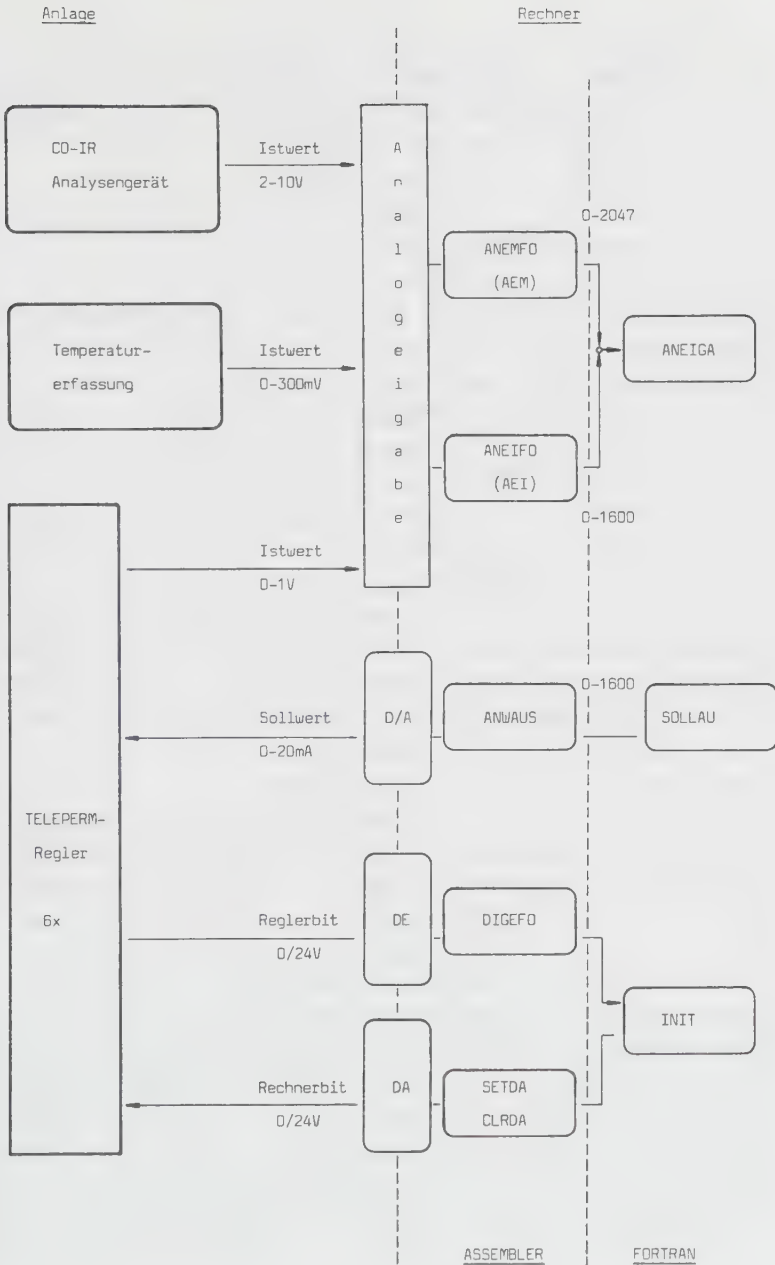
Zur Ansteuerung der Analog- bzw. Digitalein- und -ausgaben stehen auf der untersten Programmebene ASSEMBLER-Routinen zur Verfügung, die von einem FORTRAN-Programm aus als Unterprogramme aufgerufen werden können (s. Abb.18).

Der Rechner und die Teleperm-Regler signalisieren sich ihre Betriebszustände über Digitalleitungen, die von einem übergeordneten Initialisierungsprogramm (INIT) gesetzt bzw. abgefragt werden können.

Die Sollwertausgabe geschieht über ein FORTRAN-Unterprogramm (SOLLAU), das die Sollwerte der Eingangsmassenströme der Komponenten und der Temperatur mit Eichfaktoren in die Einheiten der Analogausgabe umrechnet (0-1600) und das Assembler-Unterprogramm ANWAUS aufruft. Da die Sollwerte als Parameter im GLOBAL COMMON zugänglich sind, kann mit einem kleinen Hauptprogramm (SOLLW) jeder Sollwert auch per Dialog eingestellt und ausgegeben werden.

Zum Einlesen der Meßwerte der Anlage stehen eine integrierende (AEI) und eine Momentanwert-Analogeingabe (AME) zur Verfügung. Für den Benutzer unterscheiden sie sich nur in den einzubindenden Assembler-Routinen, die Weiterverarbeitung mit dem Unterprogramm ANEIGA ist identisch (s.Abb.18). In diesem Unterprogramm kann durch Mittelwertbildung über n Meßwerte eine Glättung des Meßsignals erfolgen. Die Wartezeit zwischen zwei Messungen wird dabei mit der Systemroutine "WAIT" gesteuert, die bei ihrem Aufruf das rufende Programm für eine wählbare Zeitspanne (Millisekunden bis Stunden) anhält. Alle von der Analog-





Schnittstellen zwischen Rechner und Anlage

Abb.18

eingabe kommenden Meßwerte liegen im Zahlenbereich 0-2047 (AME) bzw 0-1600 (AEI) und werden daher mit Eichfaktoren (s. 3.4.4) in die eigentlichen Größen (Temperatur, Normvolumenströme, Konzentrationen) umgerechnet.

3.4.2.2 Protokollierung der Meßwerte

Der Zustand der Anlage kann in einem Fließbild auf der Datensichtstation dargestellt werden . Die ständige Aktualisierung der Soll- und Istwerte in der Graphik wird durch einen zyklischen Start des betreffenden Programms (PROTOK) erreicht.

Eine kontinuierliche Aufzeichnung der Meßdaten, ähnlich wie mit einem Mehrkanalschreiber, ist durch das Programm ANIN möglich. Dieses Programm, das parallel zu einem Versuchsplan abläuft, fragt zyklisch alle angemeldeten Analogeingaben ab, rechnet ihre Werte um (s. ANEIGA) und legt sie als Binärfiles auf einer Magnetplatte ab. Um die Zahl der Plattenzugriffe kleinzuhalten, werden dabei bis zu 10000 Meßwerte im Rechner zwischengespeichert und die Daten bei einem Überlauf des Puffers blockweise auf die Platte geschrieben. Zusätzlich zu den Meßdaten wird auch noch die Uhrzeit jeder Erfassung auf einen speziellen File abgespeichert.

Die Binärfiles können mit zwei Programmen weiterverarbeitet werden. Das Programm PRIFI druckt Meßwertfiles mit der dazugehörigen Uhrzeit aus. PLOFI ist ein menügesteuertes Plotprogramm, das eine variierbare graphische Darstellung der Meßdaten zuläßt.

Eine Variante des Meßwerterfassungsprogramms (ANIN1) legt zusätzlich zu den reinen Meßwerten auch noch den Sollwert des Zulaufstromes der Schlüsselkomponente, die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz auf dem Meßdatenfile ab.

3.4.2.3 Software zur Überwachung des Versuchsbetriebs

Das Multitasking-Betriebssystem des Rechners bietet die Möglichkeit, beliebige Programme zur Überwachung der Anlage zyklisch im Hintergrund laufen zu lassen. Da sich jedoch herausgestellt hat, daß die Teleperm-Regler bedeutend zuverlässiger als der Rechner arbeiten, konnte auf eine besondere Überwachung der Anlage durch den Rechner verzichtet werden.

Die zahlreichen Ausfälle des Rechners (s.5.3) erforderten jedoch eine zyklische Abspeicherung des Zustands des GLOBAL COMMONs auf Platte, die von dem Programm SAVEGL (s.Abb.17) vorgenommen wird. Fällt der Rechner aus, bleibt der Zustand der Anlage dank der back-up-Fähigkeit der Regler bestehen, so daß nach dem Wiederanlauf des Rechners nur der letzte Zustand des GLOBAL COMMONs eingelesen (RECOVR) und das Programm zur Versuchsdurchführung neu gestartet werden muß.

Eine Zeitüberschreitung bei der Durchführung eines Versuchs kann durch das Programm TCHECK kontrolliert werden. Es wird zyklisch gestartet und von dem zu überwachenden Programm (z.B. KONZRE) initialisiert. Ist die eingestellte Zeitspanne abgelaufen, setzt TCHECK im GLOBAL COMMON einen Flag, der von dem zu überwachenden Programm abgefragt wird. Damit kann bei der Versuchsdurchführung die Überschreitung einer Höchstdauer vermieden werden, auch wenn das gewählte Kriterium zur Erkennung des stationären Zustandes nicht ansprechen sollte.

3.4.3 Datenarchivierung und -weiterverarbeitung

Im ursprünglichen Konzept war zur Dokumentierung der Ergebnisse nur eine Ausgabe auf dem Schnelldrucker oder Blattschreiber vorgesehen. Läuft die Apparatur jedoch mehrere Monate hindurch ununterbrochen, wird bald der Zeitpunkt erreicht, an dem man mit der Auswertung der Datenflut nicht mehr nachkommt. Auch ist es auf diese Weise sehr beschwerlich - schon allein wegen des Gewichts der Protokolle - sich einen Überblick über die Ergeb-

nisse eines längeren Versuchszeitraums zu verschaffen.

Da eine Plotsoftware zur graphischen Darstellung der Ergebnisse bereits im Laufe der Dissertation entwickelt worden war, mußte noch eine geeignete "Datenbank" geschaffen werden, von der Bearbeitungsprogramme die gewünschten Information zusammenstellen und in eine für die Plotprogramme verarbeitbare Form bringen. Diese "Datenbank" und die darauf zugreifenden Programme sind natürlich mit professionellen Systemen nicht zu vergleichen /137/. Durch die hier entwickelten Programme wird aber bereits eine beträchtliche Steigerung des Informationsdurchsatzes erzielt, so daß sie als ein wesentlicher Bestandteil des Gesamtkonzepts anzusehen sind.

3.4.3.1 Aufbau der Datenarchivierung

Um den Aufwand zur Realisierung der Datenarchivierung möglichst gering zu halten, wurde dasselbe Konzept angewandt, das die closed-loop-Programme zum Datenaustausch verwenden.

Die Files für die Archivierung der Daten bestehen daher aus einzelnen Sätzen, die im Format Datenkarten entsprechen (1 Satz gleich 80byte ASCII-Zeichen). So kann die Erstellung und Bearbeitung der Files mit bereits vorhandenen Unterprogrammen erfolgen.

Für jeden abgeschlossenen Versuch wird die gleiche Anzahl von Datensätzen auf den Versuchsdatenfile geschrieben, nach jeder Versuchsauswertung erfolgt die Abspeicherung der relevanten Ergebnisse auf dem Modelldatenfile.

Damit der Inhalt der Datenfiles auch in Zukunft ohne weitere Dokumentation mit dem Standardeditor auf dem Bildschirm begutachtet werden kann, sind neben den Zahlenwerten die Namen der abgespeicherten Größen vermerkt. Auf den Modelldatenfiles sind nur die reinen Zahlenwerte abgespeichert, da die Ergebnisse der Optimierung jederzeit aus den Versuchsdatenfiles rekonstruiert werden können und daher eine längere Archivierung der Modelldatenfiles nicht nötig ist.

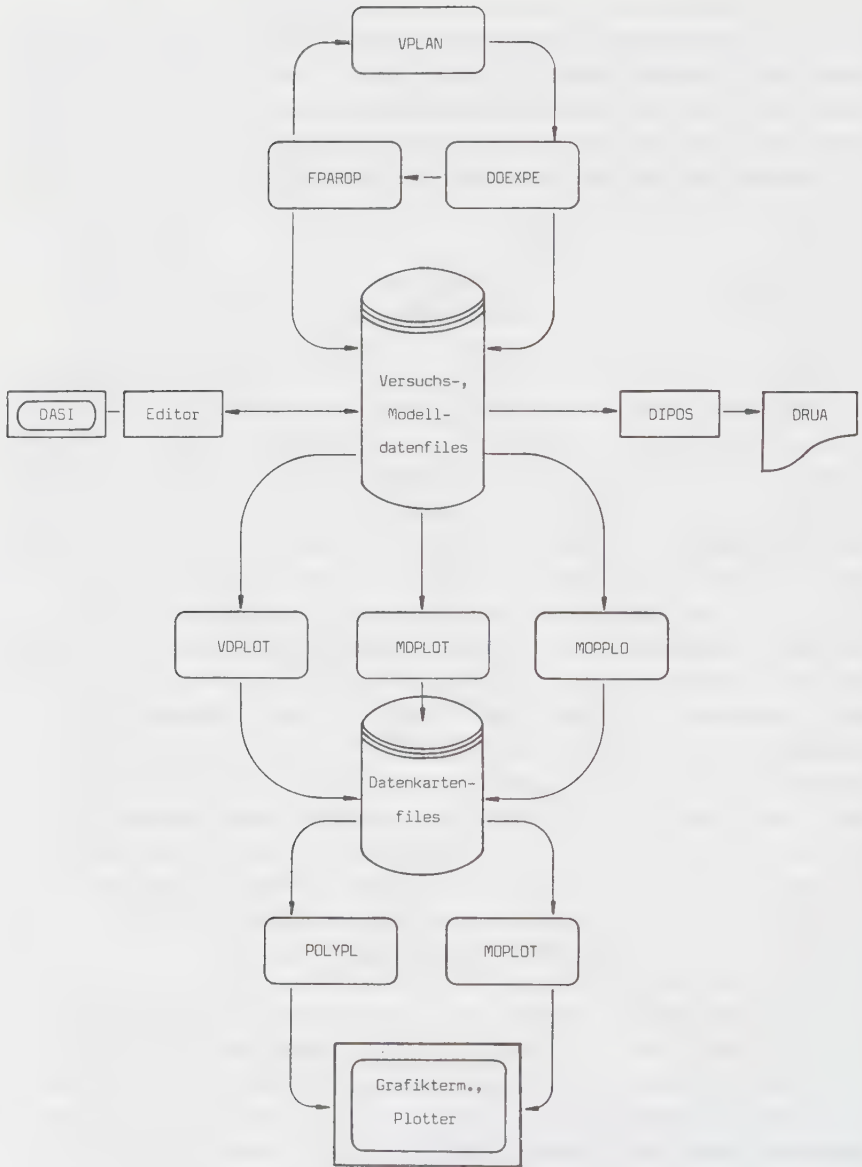
Durch die festgelegte Reihenfolge und Anzahl der Datensätze pro Versuch bzw. Auswertung kann man die einzelnen Files zu einer Datenbank zusammenfassen, da der Platz jeder abgespeicherten Größe ohne Schwierigkeiten berechnet werden kann. Zu ihrer Bearbeitung sind eine Reihe von Programmen erstellt worden, die die Daten beliebiger Versuche zur Weiterverarbeitung durch andere Programme aufbereiten (s.Abb.19).

3.4.3.2 Weiterverarbeitung der Daten

Ziel der Weiterverarbeitung der Daten ist in fast allen Fällen eine geeignete graphische Darstellung, da die anfallende Datenmenge vom Experimentator am schnellsten in Form von Diagrammen aufgenommen werden kann. Vor allem neue Kenntnisse über das Verhalten des untersuchten chemischen Systems lassen sich kaum in statistischen Kennzahlen finden, sondern nur aufspüren, wenn die vorliegenden Versuchsdaten ohne Mühe von allen Seiten "durchleuchtet" werden können.

Mit dem Programm VPLOT kann der Anwender aus den nach jedem Versuch abgespeicherten Größen (s.3.4.1.2) eine unabhängige und eine abhängige Variable wählen. Nachdem die gewünschten Versuchsnummern festgelegt worden sind, werden die Werte der Variablen für das Programm POLYPL auf einen Datenkartenfile geschrieben. POLYPL ist ein interaktives Plotprogramm zum Zeichnen von x-y-Diagrammen, wobei die Datenpaare mit verschiedenen glättenden bzw. interpolierenden Kurven verbunden werden. Die Zeichnung kann zusätzlich noch mit einem erklärenden Text versehen werden, der im Dialog eingegeben wird.

Das Programm MOPPLO bereitet die Daten für das Versuchsauswertungsprogramm MOPLOT auf /21/. An MOPLOT, das auch als eigenständiges Programm zur Auswertung von Versuchsdaten aus Integral- und Differentialreaktoren eingesetzt wird, interessieren in diesem Zusammenhang die komfortablen graphischen Darstellungsmöglichkeiten der Modellanpassung. In diesem Programm sind mehrere Möglichkeiten für die Auftragung der Residuen enthalten



(über die Zeit, über die unabhängigen Variablen, über die abhängigen Variablen, s. /108/, S.58ff). Zusätzlich können Modellschwächen durch die Auftragung der experimentellen gegen die berechneten Antworten und der experimentellen und berechneten Antworten gegen die unabhängigen Variablen erkannt werden. Die im Programm enthaltene COMPLEX-Routine ermöglicht auf Wunsch eine Nachoptimierung der Parameterwerte, wobei zwischen verschiedenen Zielfunktionen (OLS, WLS) gewählt werden kann. Auf dem Modelldatenfile sind neben den Parametern der Modelle die Kenngrößen zur Beurteilung der Modelle abgespeichert (s. 3.4.1.3). Um das Verhalten der verschiedenen statistischen Versuchsplanungskriterien zu studieren, aber auch um eventuelle Schwächen der Parameterpräzisierung aufzudecken, ist eine Auftragung dieser Größen über den zeitlichen Verlauf des Versuchsplans nützlich. Dazu schreibt das Programm den gewünschten Parameter bzw. die gewünschte Kenngröße als abhängige Variable auf einen Datenkartenfile für das oben genannte Plotprogramm POLYPL und ergänzt als unabhängige Variable die Nummern der Versuche von 1 bis n. Da das Programm POLYPG beliebig viele Datensätze in ein Diagramm plotten kann, ist es möglich, mehrere Versuchsreihen zu kombinieren. Die Abbildungen in Abschnitt 4. sind größtenteils mit ihm erstellt worden.

3.4.4 Software zum Kalibrieren der Schnittstellen

Die von den A/D-Wandlern gelieferten bzw. an die D/A-Wandler ausgegebenen Zahlenwerte sind mit den tatsächlichen Werten der Variablen durch Eichpolynome zweiten Grades verknüpft. Die Ermittlung der Parameterwerte dieser Eichpolynome kann je nach Problemstellung einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordern. Deshalb ist es wünschenswert, die hier notwendige Kalibrierung der Dosierung, des IR-Analysengeräts und der Thermo-elemente soweit wie möglich dem Rechner zu übertragen. Die einzelnen Massendurchflußregelstrecken können mit dem Programm EICHBR kalibriert werden. Der Rechner gibt dabei Soll-

werte zwischen einer unteren und einer oberen Schranke in wählbaren Inkrementen aus. Der Istwert des Volumenstroms wird entweder mit einem Seifenblasenzähler oder einem Volumenstrommeßgerät /64/ bestimmt. Der Anwender braucht bei der Kalibrierung nur Umgebungsdruck und -temperatur sowie den vom Meßprinzip abhängigen direkten Meßwert (beim Seifenblasenzähler die Zeit, beim Volumenstrommeßgerät die Impulszahl) interaktiv am Bediengerät einzugeben. Die Werte werden umgerechnet und abgespeichert, am Ende der Kalibrierung gibt der Rechner die Koeffizienten des Polynoms für die Beziehung:

$$AA(0-1600) = a + b \cdot v_{\text{soll}} + c \cdot v_{\text{soll}}^2$$

Zur graphischen Darstellung der Eichkurven werden die Meßwerte auf einen Datenkartenfile für POLYPL abgelegt.

Parallel zur Sollwertausgabe wird auch die Analogeingabe des Istwerts der jeweiligen Durchflußregelstrecke kalibriert, so daß am Ende auch die Koeffizienten des Polynoms zur Umrechnung der Analogwerte vorliegen :

$$v_{\text{ist}} = a + b \cdot AE + c \cdot AE^2 \quad (AA/AE = \text{Analogaus/eingabe})$$

Sind im hier vorliegenden Fall die Koeffizienten der CO- und der N₂-Strecke bekannt, kann mit dem Programm EICHCO das CO-Analysengerät kalibriert werden. Man erhält dabei die Koeffizienten des Polynoms :

$$x_{\text{CO,ist}} = a + b \cdot AE + c \cdot AE^2$$

Ist demgegenüber das Analysengerät genau abgeglichen, können die Koeffizienten der restlichen Dosierstrecken (O₂, CO₂) mit dem Programm EICHB1 vollautomatisch kalibriert werden.

Die Kalibrierung von Thermoelementen wird durch eine am Institut entwickelte Hilfsvorrichtung (s.4.1) erleichtert. Der Rechner verändert stufenweise die Solltemperatur (EICHTE), der Anwender braucht nur die jeweils zugehörige Isttemperatur vom

Bezugsthermometer abzulesen und einzugeben. Mit dem Programm EICHTE werden neben den Koeffizienten für das Reglerthermoelement

$$AA(0-1600) = a + b \cdot T_{\text{soll}} + c \cdot T_{\text{soll}}^2$$

$$T_{\text{ist}} = a + b \cdot AE + c \cdot AE^2$$

auch die Eichfaktoren der Analogeingaben von bis zu vier zusätzlichen Thermoelementen ermittelt, die über das Temperaturerfassungsgerät an den Rechner angeschlossen werden können.

4. Experimente

Der experimentelle Teil der Arbeit befaßt sich im Wesentlichen mit der Untersuchung des Verhaltens der in Abschnitt 2.4.2 behandelten sequentiellen Versuchsplanungskriterien im vollautomatischen closed-loop-Betrieb. Vor Beginn der Experimente mußten noch die Meß- und Regelinstrumente der Apparatur kalibriert und mehrere Randbedingungen, die für die Versuche einzuhalten sind, überprüft werden. Nach Beendigung der mit den klassischen Kriterien geplanten Experimente wurde eine Modifikation der sequentiellen Versuchsplanungsstrategien getestet, bei der Wiederholversuche unterdrückt werden.

Den Abschluß der Experimente bildeten Versuchsreihen, die von der Möglichkeit der Konzentrationsregelung, den Einfluß jeder Einstellvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit isoliert zu studieren, vollen Gebrauch machen.

4.1. Vorbereitungen

4.1.1. Kalibrierung der Instrumente

Die Kalibrierung der Dosierung, der CO-Analyse und der Thermoelemente wurde mit den in Abschnitt 3.4.4 besprochenen Hilfsprogrammen durchgeführt. Besondere Beachtung erforderte dabei die Abstimmung des Konzentrationsmeßgeräts und der Massendurchflußregelstrecken, da die Konzentration nur im Ablauf des Reaktors gemessen wurde.

4.1.1.1 Dosierung und Analysengerät

Die bei dem kleinen Gesamtdurchfluß von 100 - 200 ml/min erforderlichen minimalen Einzelströme (1-2 ml/min bei CO) liegen im Bereich der Nichtlinearitäten der Massendurchflußmesser und sind meßtechnisch nur ungenau zu erfassen. Eine Kalibrierung

der einzelnen Strecken mit dem Programm EICHBR (s.3.4.4) brachte daher Diskrepanzen bei der Messung einer konstanten CO-Konzentration, wenn der Gesamtdurchfluß geändert wurde.

Eine weitere Schwierigkeit ergab sich aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Anzeige des CO-Analysengeräts. Da im Gerät weder ein Druck- noch ein Temperaturfühler vorhanden sind, können diese Einflüsse während eines Versuchsplans nicht automatisch kompensiert werden. Deshalb wurden eine mittlere Temperatur von 293K und ein mittlerer Druck von 987 hPa (740 Torr) als Bezugsgrößen für die Umrechnung der Massen- in Volumenströme gewählt.

Die erzielbaren Genauigkeiten bei der vorhandenen Dosierung und die nicht korrigierbaren Druck- und Temperatureinflüsse auf die Analyse ließen es schließlich überflüssig erscheinen, für das CO-Analysengerät ein Eichpolynom zweiten Grades mit dem Programm EICHCO (s.3.4.4) zu bestimmen. Vielmehr wurden der Nullpunkt und der Endausschlag des Geräts mit Stickstoff bzw. 3% CO in Stickstoff abgeglichen und eine lineare Kennlinie angenommen. Das für den Endausschlag von 3% CO notwendige Gemisch wurde mit der N₂- und der CO-Strecke erzeugt (zur Probe bei verschiedenen Gesamtdurchflüssen), die zuvor mehrmals mit dem Programm EICHBR kalibriert worden waren. Die Kalibrierung erfolgte dabei sowohl mit einem Seifenblasenzähler als auch mit einem speziellen Volumenstrommeßgerät /64/, beide Methoden brachten übereinstimmende Ergebnisse.

Die Koeffizienten der restlichen Dosierstrecken (O₂ und CO₂) wurden mit dem Programm EICHB1 vollautomatisch kalibriert (s.3.4.4). Eine Zusammenstellung aller Koeffizienten der Eichpolynome der Dosierung, die schließlich für die Experimente verwendet wurden, sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Zur Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse wurde ein 3⁴-Faktorplan ohne Konzentrationsregelung durchgeführt, bei dem der Reaktor überbrückt worden war.

Eichkoeffizienten der Massendurchflußregelstrecken

Sollwertumrechnung :

$$AA(0-1600) = a + b \cdot v_{\text{soll},i} + c \cdot v_{\text{soll},i}^2 \quad (AA=\text{Analogausg.})$$

	a	b	c
CO	39.68	64.63	0.01508
CO ₂	43.21	45.99	0.25436
O ₂	48.96	69.42	0.3036
N ₂	-9.119	3.268	0.4224·10 ⁻³

Istwertumrechnung :

$$v_{\text{ist},i} = a + b \cdot AE + c \cdot AE^2 \quad (AE = \text{Analogeingabe})$$

	a	b	c
CO	-0.6333	0.01205	-0.5001·10 ⁻⁸
CO ₂	-7.200	0.01673	-0.9975·10 ⁻⁶
O ₂	-0.7063	0.01128	-0.4468·10 ⁻⁶
N ₂	0.4403	3.268	0.4224·10 ⁻³

Tab.2

In Abbildung 20 ist der zeitliche Verlauf des Versuchsplans dargestellt, pro Versuch wurden 10 min vorgegeben. Das Diagramm zeigt deutlich, daß kaum eine Abhängigkeit des CO-Molenbruchs von den übrigen Komponenten und dem Gesamtdurchfluß besteht.

4.1.1.2 Thermoelemente

Die Kalibrierung der im Reaktor angebrachten Thermoelemente wurde durch eine am Institut entwickelte Hilfsvorrichtung /13/ erleichtert. Sie besteht aus einem zylindrischen Aluminiumblock, der mit einer Heizmanschette umwickelt ist und der Bohrungen für Thermoelemente sowie ein als Referenz verwendetes Präzisionsglasthermometer enthält. Da die Heizwicklung einen passenden Abschlußwiderstand besitzt, wird sie direkt an Stelle der Reaktorheizung an den Stellgrößenausgang der Temperaturregelung angeschlossen. Damit kann die Temperatur des Aluminiumblocks von dem rechnergesteuerten Regler kontrolliert und die Kalibrierung halbautomatisch mit dem Programm EICHTE durchgeführt werden (s.4.3.3).

Die Eichfaktoren der Thermoelemente wurden in einem Temperaturbereich zwischen 413K und 493K ermittelt (s.Tab.3).

4.1.2 Überprüfung der Gradientenfreiheit

Bei Experimenten im Kreislaufreaktor muß zum einen sichergestellt sein, daß das Mindestkreislaufverhältnis erreicht wird (s.2.1), zum anderen sollte überprüft werden, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in dem Gebiet der Einstellvariablen von Stofftransporteinflüssen verfälscht werden kann.

Da das Kreislaufverhältnis des Reaktors nicht gemessen werden konnte, wurde die Idealität des Kreislaufreaktors aufgrund folgender experimenteller Ergebnisse indirekt nachgewiesen:

- 1) Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung ergab, daß sich der Reaktor bei den eingestellten Umdrehungszahlen des Förder-

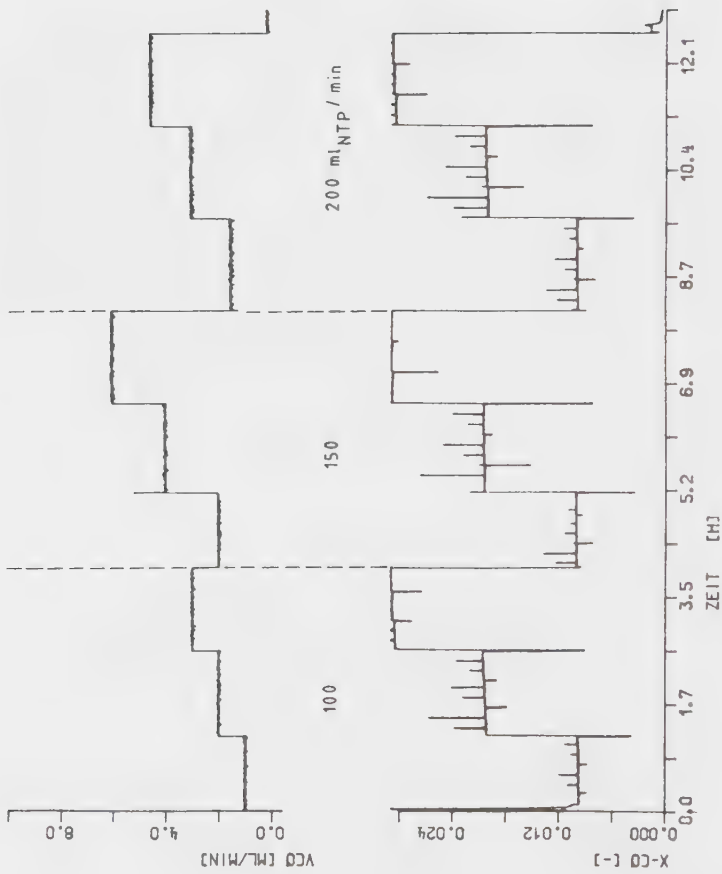


Abb. 20

Ergebnis des Faktorplans zum Test von Dosierung und Analyse

Eichkoeffizienten der Thermoelemente

Sollwertumrechnung :

$$AA(0-1600) = a + b \cdot T_{\text{soll}} + c \cdot T_{\text{soll}}^2 \quad (AA=\text{Analogausg.})$$

	a	b	c
T_{NS}	-2731.0	18.59	$6.1482 \cdot 10^{-3}$

Istwertumrechnung :

$$T_{\text{ist}} = a + b \cdot AE + c \cdot AE^2 \quad (AE=\text{Analogeing.})$$

	a	b	c
T_{NS}	138.88	0.03592	$0.1724 \cdot 10^{-6}$
T_{VS}	2.6197	0.15860	$0.6538 \cdot 10^{-5}$

Tab.3

rades wie ein idealer Rührkessel verhält (s.Anhang.1).

2) Mit den Thermoelementen vor und nach der Katalysatorschüttung konnte bei den Versuchen im stationären Zustand keine Temperaturdifferenz gemessen werden (s.Abb.21).

Punkt 1) stellt sicher, daß sich der Reaktor ohne chemische Reaktion wie ein idealer Rührkessel verhält (,was wegen der Umbauten des Katalysatorkorbes, s.Abb.13, nicht von vorneherein anzunehmen war).

Wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, dominiert für das Kriterium von Luft und Herbertz bei den gewählten Versuchsbedingungen - wegen der starken Exothermie der CO-Oxidation - stets der Term des Temperaturgradienten über den des Konzentrationsgradienten. Daher kann bei Fehlen eines meßbaren Temperaturgradienten (s. Punkt 2) angenommen werden, daß in der Katalysatorschüttung keine Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten.

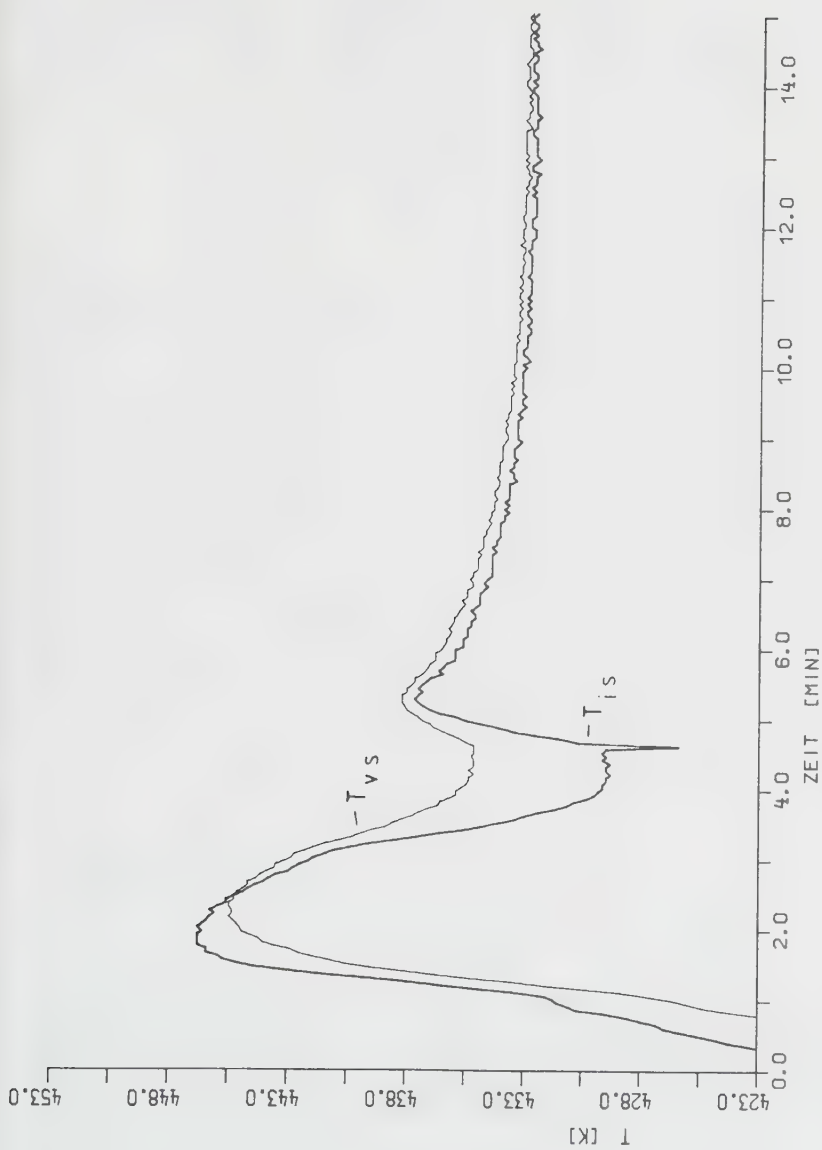
Die Überprüfung des Stofftransporteinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit teilt sich in die für äußeren Stofftransport (Filmdiffusion) und in die für inneren (Porendiffusion) auf.

Für die gewählten Versuchsbedingungen wurde ein Fehlen von Filmdiffusionseinflüssen angenommen, da durch Variation der Drehzahl des Reaktorantriebs keine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden konnten.

Dagegen muß mit einem Einfluß der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden, wie eine Abschätzung nach dem Kriterium von Mears /109/ ergab (s.Anhang 2).

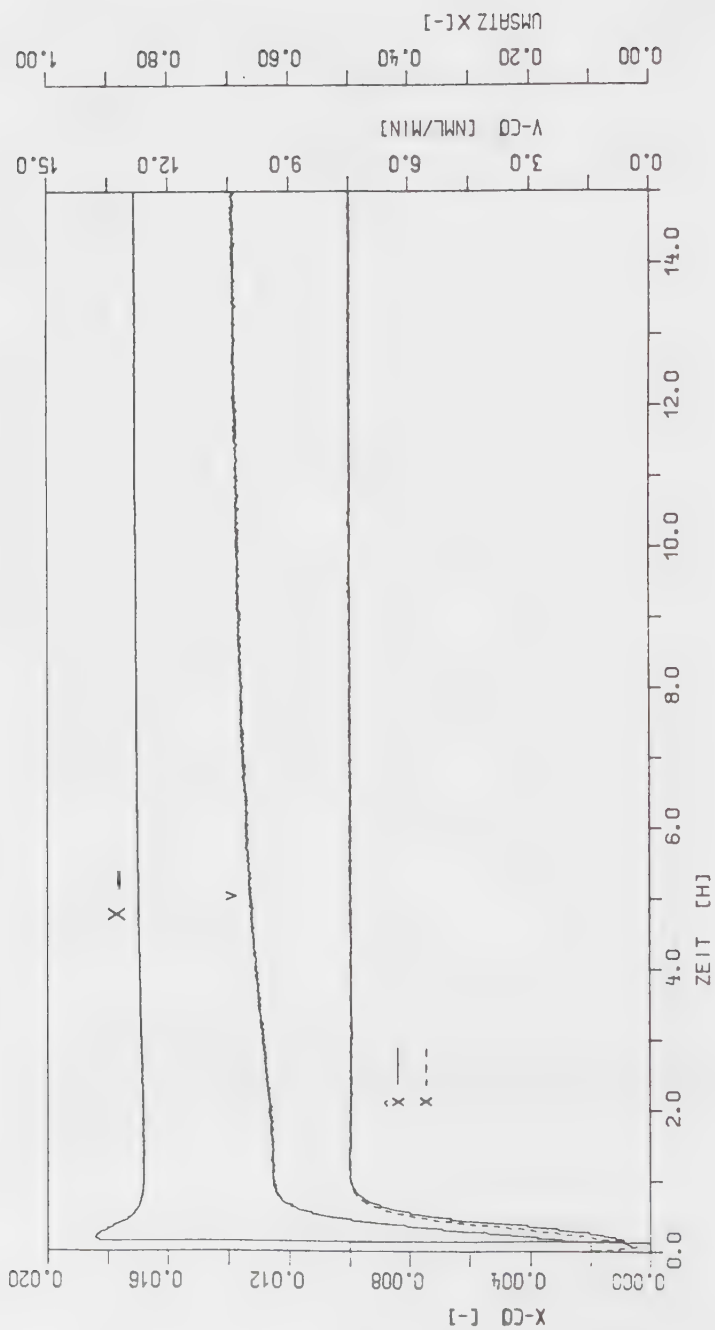
4.1.3 Bestimmung der Einflußgrößen der Reaktionsgeschwindigkeit und Aufstellen der Modelle

Nachdem der Reaktor unter Stickstoffspülung auf eine Temperatur von 433K gebracht war, wurde ein Versuchspunkt gewählt ($x_{CO} = 0.005$) und mit der Konzentrationsregelung solange beibehalten, bis sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr änderte (s.Abb.22)



gemessener Temperaturgradient über der Katalysatorschüttung

Abb. 21



-96-

Abb. 22

Anfahrverhalten des Katalysators

Um festzustellen, welche der drei Komponenten (CO , CO_2 , O_2) als Einflußgrößen in die Reaktionsgeschwindigkeitsmodelle aufgenommen werden sollten, wurde ein 2^3 Faktorplan (konzentrationsgeregelt) in folgendem Einstellbereich durchgeführt:

$$0.005 < x_{\text{CO}} < 0.025$$

$$0.040 < x_{\text{CO}_2} < 0.160$$

$$0.020 < x_{\text{O}_2} < 0.080$$

Die Grenzen des CO -Molenbruchs sind dabei durch den Bereich des Analysengeräts (0-3%) festgelegt. Die CO_2 -Konzentration kann nur in dem Bereich geregelt werden, der über dem durch den Umsatz von CO erzeugten Konzentrationswert liegt. Bei 433K und einem Gesamtdurchfluß von 150 ml/min sind das ungefähr 4% CO_2 , bei höheren Temperaturen mußte die untere Einstellgrenze bis auf 10% heraufgesetzt werden. Die Obergrenze des Molenbruchs der Reaktanden O_2 und CO_2 ist durch den jeweils maximalen dosierbaren Zulaufstrom gegeben. Der untere Grenzwert der O_2 -Konzentration wurde so gewählt, daß die Reaktion stets unter Sauerstoffüberschuß ablief, da sonst mit einer allmählichen Reduktion des Katalysators zu rechnen ist.

Mit den experimentellen Antworten dieses Versuchsplans wurden die Parameter des allgemeinen Potenzansatzes

$$r = k \cdot C_{\text{A}_1}^l \cdot C_{\text{A}_2}^m \cdot C_{\text{A}_3}^n$$

ermittelt. Sie betrugen:

$$k = 14.12, \quad m = 0.774, \quad n = -0.310, \quad l = -0.001$$

Es ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender CO -Konzentration zunimmt, mit steigender CO_2 -Konzentration sinkt und von der O_2 -Konzentration praktisch unabhängig ist (, was wegen des Überschusses an Sauerstoff zu erwarten war).

Aufgrund dieses Ergebnisses wurden sieben Modelle für die

Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt (s.Abb.23). Es wurde ein Spektrum von Modellen mit einem, zwei oder drei Parametern gewählt. Einige der Modelle enthalten empirische Reaktionsordnungen für CO und CO₂, die durch Auf- bzw. Abrunden der oben ermittelten Parameter erhalten werden können.

4.2 Sequentielle Versuchsplanung zur Modelldiskriminierung

Mit den sieben im letzten Abschnitt aufgestellten Modellen wurde das Verhalten der sequentiellen Versuchsplanungskriterien zur Modelldiskriminierung nach Hunter und Reiner, Box und Hill, sowie nach Buzzi-Ferraris in zahlreichen Versuchsplänen studiert. Als Einstellvariable dienten dabei die CO- und die CO₂-Konzentration am Reaktorausgang, der Sauerstoffanteil wurde bei allen Versuchen auf 4% eingeregelt.

Bei allen Versuchsplänen betrug der Gesamtdurchfluß 150 ml/min. Vor jedem Versuchsplan wurde ein eigener Startversuchsplan gefahren (dicke Punkte in den Abbildungen), der den sequentiellen Versuchsplan automatisch startete.

Die Experimente fanden auf Temperaturniveaus von 433 bis 473K statt.

Die einzelnen Versuchspläne wurden alle isotherm durchgeführt und der Einfluß der Versuchstemperatur - die sich ebenfalls als Einstellvariable anbietet - auf die Reaktionsgeschwindigkeit erst anschließend bestimmt. Zwar ist es möglich, die Temperatur als Einstellvariable zu verwenden /22/, es treten jedoch wegen der starken Korrelation zwischen den Modellparametern (s.2.5.2.2) numerische Probleme auf.

Die Versuchsdauer pro Experiment wurde, nachdem das dynamische Verhalten des Systems aus Vorversuchen ungefähr bekannt war, auf 60 bis 90 min. fest eingestellt (s.TCHECK, 3.4.2.3). Dadurch konnten die Probleme umgangen werden, die bei der Erkennung des stationären Zustands auftreten (s.5.4).

Den Abschluß der sequentiell geplanten Versuche bildeten Versuchspläne, bei denen die Wiederholversuche unterdrückt

Dreiparametermodelle

$$r_1 = k_o \cdot x_{CO} / (1 + K_1 \cdot x_{CO_2} + K_2 \cdot x_{CO})^2$$

$$r_2 = k_o \cdot x_{CO} / (1 + K_1 \cdot x_{CO_2} + K_2 \cdot x_{CO})$$

Zweiparametermodelle

$$r_3 = k_o \cdot x_{CO}^{0.75} / (1 + K_1 \cdot x_{CO_2})^2$$

$$r_4 = k_o \cdot x_{CO} / (1 + K_1 \cdot x_{CO_2})^2$$

$$r_5 = k_o \cdot x_{CO} / (1 + K_1 \cdot x_{CO_2})$$

Einparametermodelle

$$r_6 = k_o \cdot x_{CO}^{0.75} / \sqrt{x_{CO_2}}$$

$$r_7 = k_o \cdot x_{CO} / \sqrt{x_{CO_2}}$$

wurden.

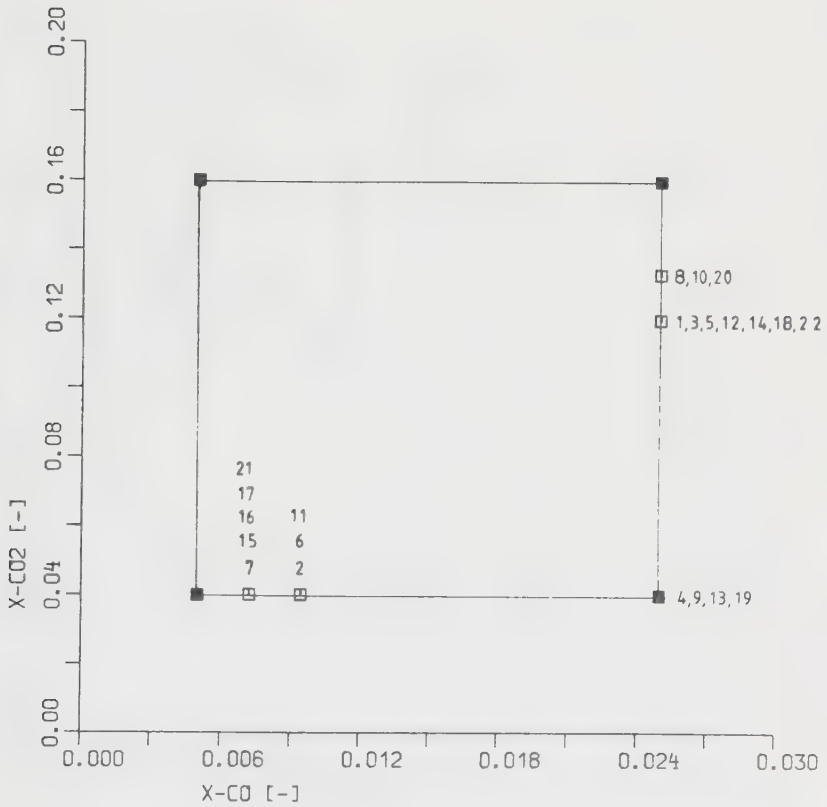
4.2.1 Vergleich der drei Versuchsplanungskriterien zur Modelldiskriminierung

Aus der Gesamtzahl der durchgeführten Versuchspläne wurden einige ausgewählt, die repräsentativ für die Ergebnisse der Arbeit sind. Die Dokumentation aller durchgeführten Versuche ist am Institut hinterlegt.

Betrachtet man zunächst die Ergebnisse eines Versuchsplans nach Hunter und Reiner - dem einfachsten Versuchsplanungskriterium - (s.Abb.24-27), lassen sich für die Einordnung der Modelle folgende auch für alle anderen Versuche gültigen Feststellungen treffen:

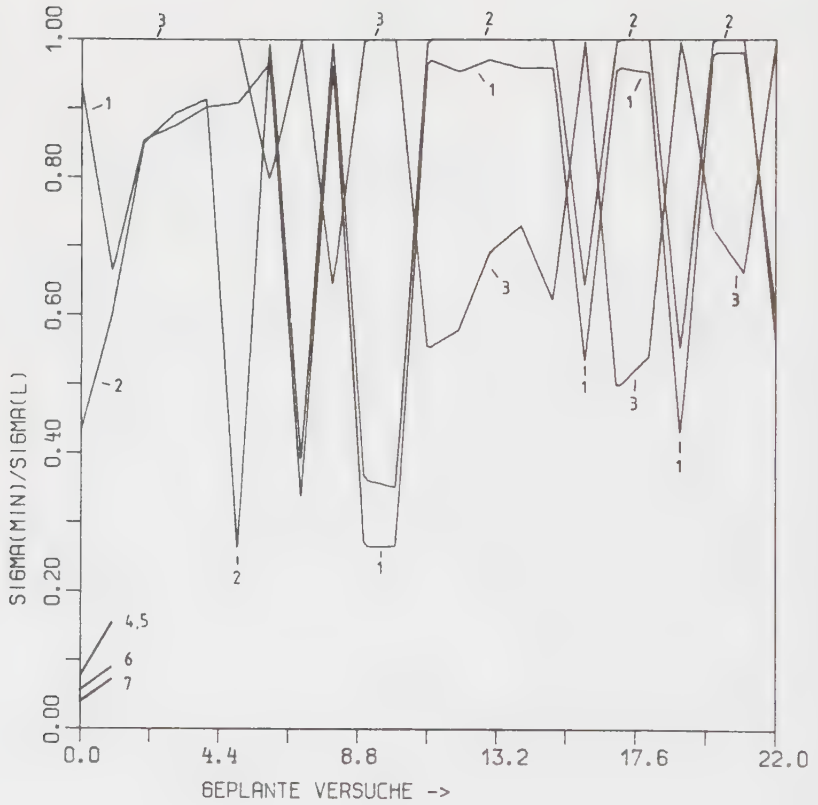
- die Modelle 1 und 2 sowie 4 und 5 ergeben im Einstellbereich praktisch identische Antworten; die Antworten der Modelle 1,2,3 geben in den Grenzen der erzielbaren Genauigkeit die experimentellen Antworten ungefähr gleich gut wieder;
- die Modelle 4 bis 7 fallen gegenüber den ersten drei Modellen stark ab, sie liegen auch bei keinem Versuchsplan an der Spitze der Modellrangfolge (weder nach dem Varianzverhältnis, noch nach der a-posteriori-Wahrscheinlichkeit). Alle drei Versuchsplanungskriterien ordnen diese Modelle gleich ein.

Möchte man auch für die ersten drei Modelle eine Rangfolge aufstellen - was bei der erzielbaren experimentellen Genauigkeit nur bedingt geschehen kann -, zeigt sich, daß das Kriterium nach Hunter und Reiner ungeeignet ist, zwischen ähnlichen Modellen zu unterscheiden, wenn zusätzlich weitere Modelle zur Diskriminierung vorliegen. Die Lage der Versuchspunkte wird bei den Versuchsplänen nach Hunter und Reiner nur durch die Differenzen der berechneten Antworten zwischen den besseren Modellen (1,2,3) einerseits und den schlechteren (4-7) andererseits bestimmt. Der größte Abstand der berechneten Antworten ergibt



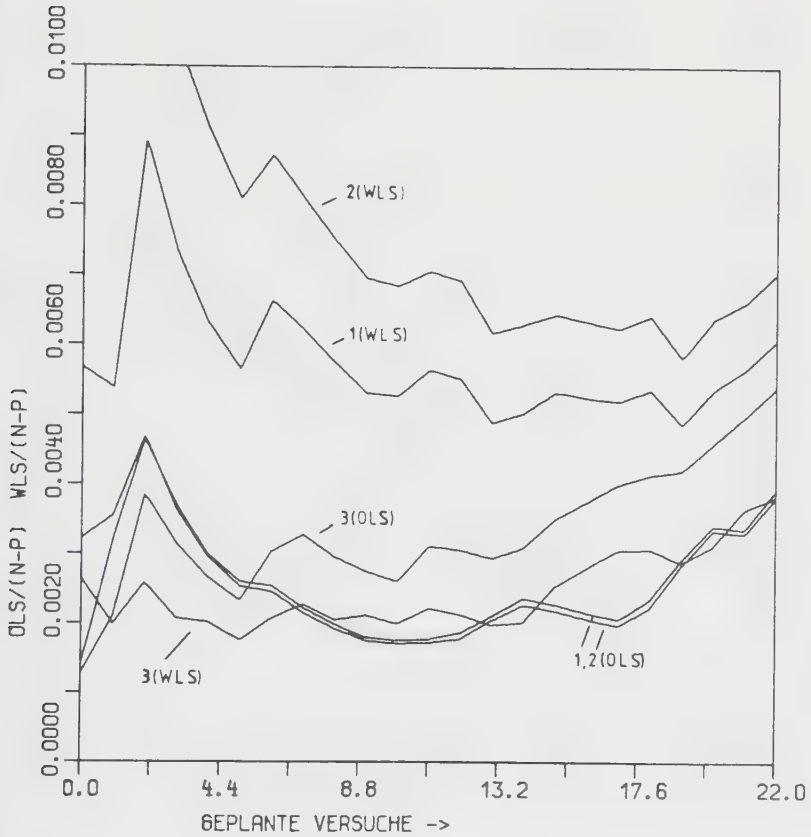
Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K)
Lage der Versuchspunkte

Abb. 24



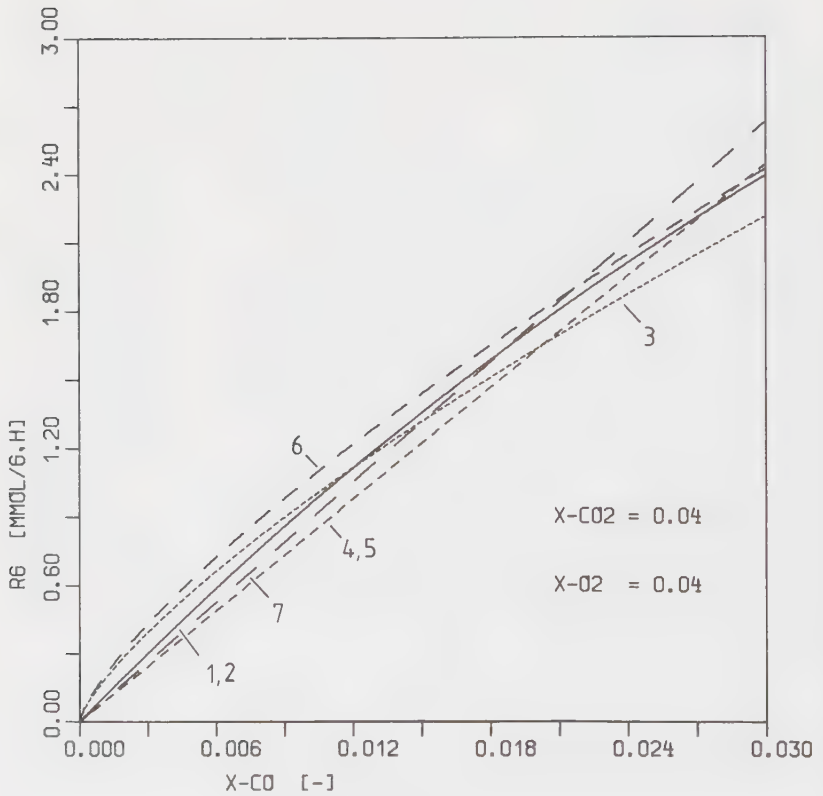
Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K)
Verlauf der Varianzverhältnisse der Modelle

Abb.25



Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K)
Verlauf der Quadratsummenminimierung

Abb.26



Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K)
Antworten der Modelle

Abb.27

sich meist für hohe CO-Konzentrationen, während sich die Modelle 1 und 2 gegenüber Modell 3 vor allem in unteren Bereich der CO-Konzentration unterscheiden (s.Abb.27).

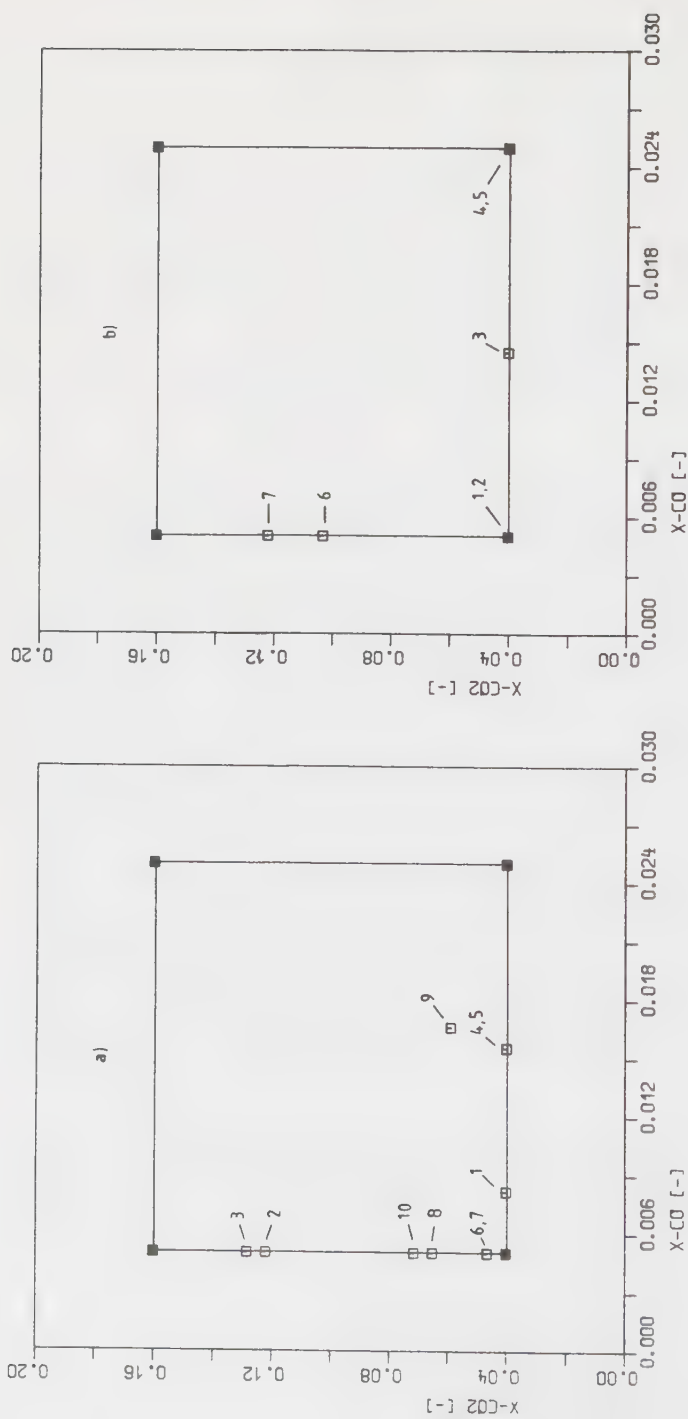
In den Kennzahlen, die zum Aufstellen der Modellrangfolge herangezogen wurden (Varianzverhältnis, a-posteriori-Wahrscheinlichkeit), dominiert schließlich Modell 2. Der "unruhige" Verlauf des Varianzverhältnisses in Abbildung 25 rührt von einer ungenügenden Parameterpräzisierung her. Optimiert man den Versuchsplan noch einmal sequentiell nach, ergibt sich ein bedeutend ausgeglicheneres Bild (s.Abb.26).

Dieser Wechsel in der Spitze der Modellrangfolge und die letztendliche Bevorzugung von Modell 2 können folgendermaßen erklärt werden:

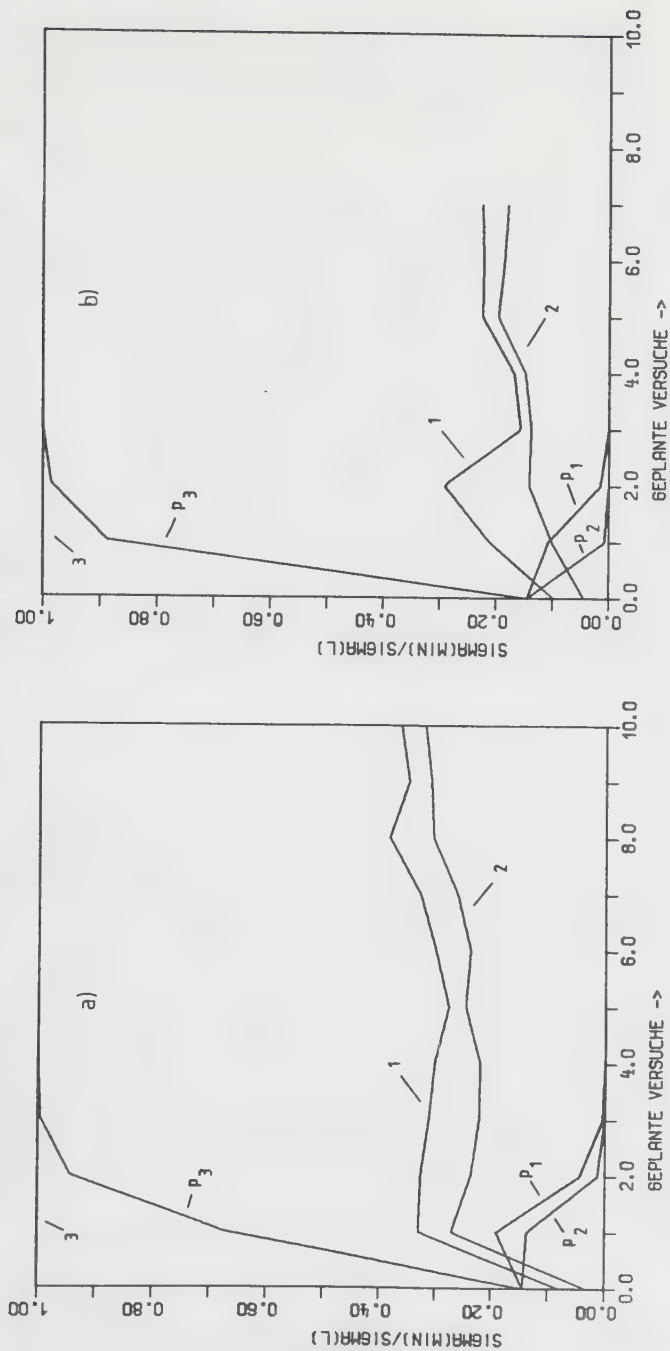
Die Kennzahlen der Modellrangfolge werden wesentlich von der Quadratsumme der Parameterpräzisierung beeinflusst. Da die ungewichtete Quadratsumme (OLS) verwendet wird, tragen die Residuen der Experimente mit großen Versuchswerten mehr zur Zielfunktion bei als solche mit kleinen. Am Ende des Versuchsplans nach Hunter und Reiner wird die Zielfunktion weitgehend durch die Versuche bei hoher CO-Konzentration bestimmt, deren experimentelle Antworten am besten von Modell 2 wiedergegeben werden. Der Beitrag der Versuche mit kleiner CO-Konzentration zur Zielfunktion, der zu Beginn des Versuchsplans zur Bevorzugung von Modell 3 führt, fällt schließlich nicht mehr ins Gewicht.

Gleicht man diese unterschiedliche Fehlervarianz bei großen und kleinen Versuchswerten durch Verwendung einer gewichteten Quadratsumme aus, zeigt sich ein völlig anderes Bild der Modellrangfolge (s.Abb.26, WLS). Modell 3 hat während des gesamten Versuchsplans eine deutlich kleinere Modellvarianz als die Modelle 1 und 2 und würde deshalb an der Spitze der Modellrangfolge liegen.

Dagegen zeigt sich bei Versuchsplänen, die nach den Kriterien von Box und Hill sowie Buzzi-Ferraris geplant wurden (Abb.28, 29), daß diese beiden Kriterien in der Lage sind, den Einfluß



Versuchspläne nach Box-Hill (a) und Buzzi-Ferraris (b) (433K)
Lage der Versuchspunkte



Versuchspläne nach Box-Hill (a) und Buzzi-Ferraris (b) (433K)
 Varianzverhältnisse und a-post.-Wahrscheinlichkeiten p_1

Abb. 23

der ungeeigneten Modelle zu unterdrücken. Beim Kriterium nach Box und Hill geschieht das durch die Verwendung der a-posteriori-Wahrscheinlichkeit der Modelle, während das Kriterium nach Buzzi-Ferraris den Test auf Modelladäquatheit benutzt (s.2.4.2.1).

Beide Kriterien konzentrieren die geplanten Experimente an Stellen des Versuchsraums, an denen gezielt zwischen den Modellen 1 und 2 und dem Modell 3 unterschieden werden kann (s.Abb.28). Bei dem Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris ist bei den ersten beiden zu planenden Versuchen sowie den Versuchen 4 und 5 Modell 3 so viel besser als alle anderen Modelle, daß es als einziges den Adäquatheitstest besteht. Diese Versuche wurden nach dem Box-Lukas-Kriterium zur Parameterpräzisierung für das schlechteste Modell (Modell 7) geplant und liegen erwartungsgemäß an Extrempunkten des Versuchsraums.

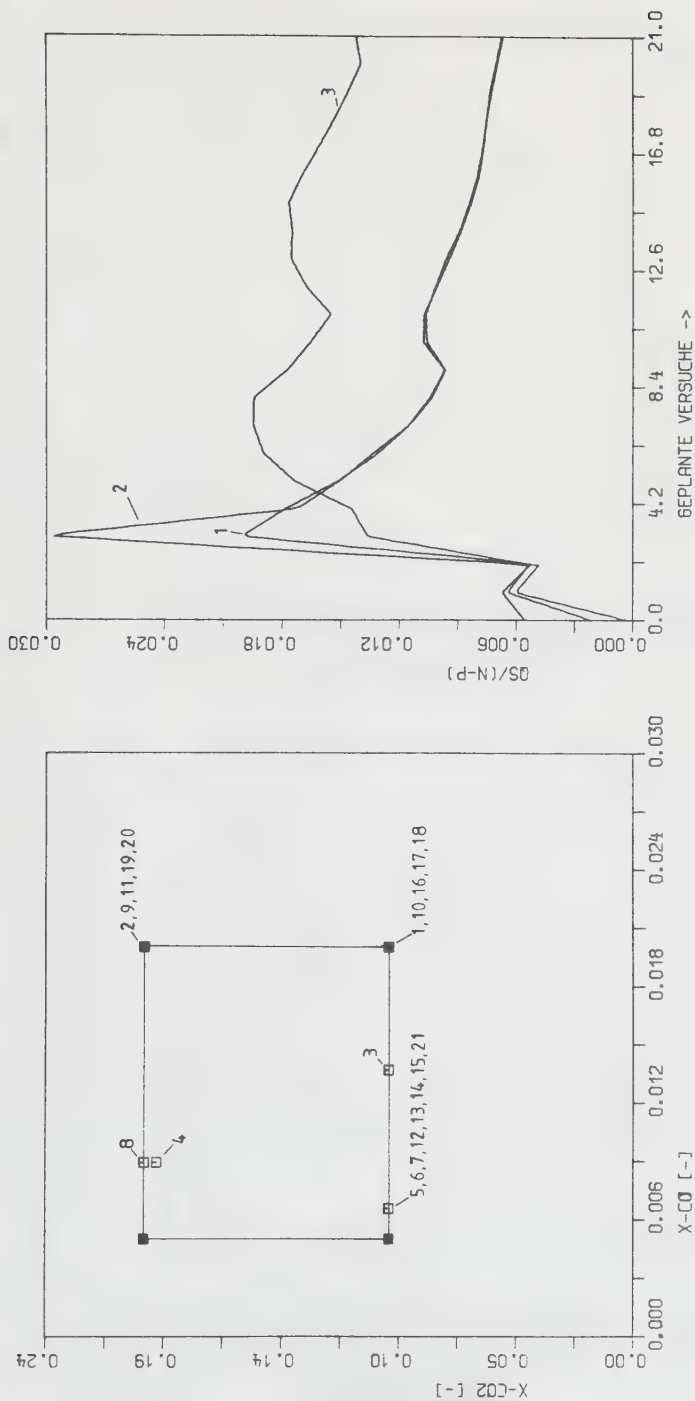
Bei beiden Versuchsplänen dominiert von Anfang an Modell 3 (s. Abb.29) und erreicht nach spätestens 5 geplanten Experimenten eine a-posteriori-Wahrscheinlichkeit von nahezu eins.

Auch Wiederholungen des Versuchsplans nach dem Kriterium von Buzzi-Ferraris ergaben stets die Modellreihenfolge $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$.

4.2.2 Versuchspläne auf höheren Temperaturniveaus

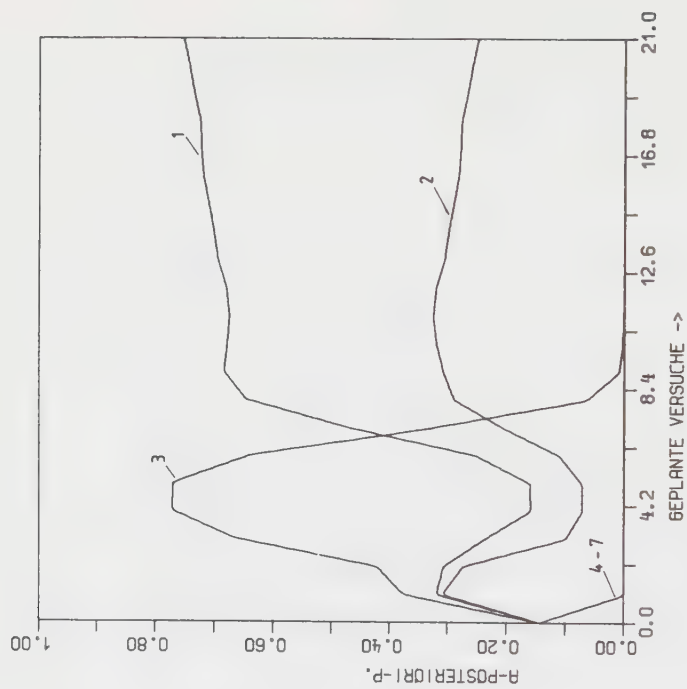
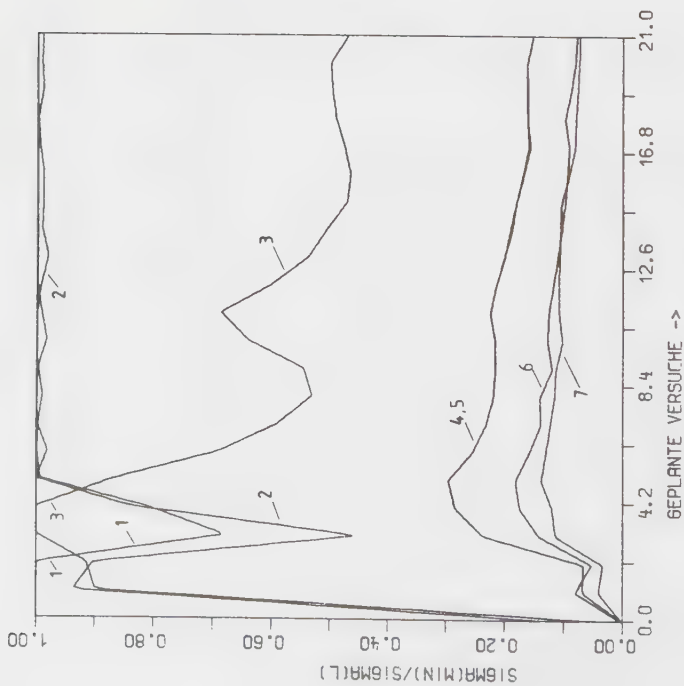
Geht man bei den Versuchsplänen zu höheren Temperaturniveaus über, verliert Modell 3 erwartungsgemäß seine führende Position in der Modellreihenfolge, da die in ihm enthaltene empirische Konstante aus den Vorversuchen bei 433K ermittelt wurde.

Bei 453K bleibt die alte Reihenfolge der Modelle noch erhalten. Der Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris bei 463K ergibt dagegen am Ende die Modellreihenfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ (s.Abb.30,31). Betrachtet man den Verlauf der Modellvarianzen dieses Versuchsplans, ähnelt er mit seinem Wechsel in der Modellreihenfolge dem des Versuchsplans nach Hunter und Reiner (s.Abb.25). Dieses Verhalten zeigt einen entscheidenden Unterschied der Kriterien nach Box-Hill und Buzzi-Ferraris.



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (463K)
Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen

Abb. 30



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (463K)
Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten Abb.31

Die Lage der Versuchspunkte wird beim Kriterium nach Box und Hill nur von Modellen mit nicht zu kleiner a-posteriori-Wahrscheinlichkeit beeinflusst. Hat ein Modell einmal eine kleine a-posteriori-Wahrscheinlichkeit erhalten, muß es viele Versuche hindurch an der Spitze der Modellrangfolge liegen, bis es wieder einen höheren Wert der a-posteriori-Wahrscheinlichkeit erhält und damit einen Einfluß auf die Lage der zu planenden Versuche gewinnt.

Demgegenüber trägt bei einem Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris ein Modell entweder seinen vollen Anteil zur Aufsummierung des Kriteriums bei oder bleibt ausgeschlossen, je nachdem ob es adäquat ist oder nicht (s.2.4.2.1).

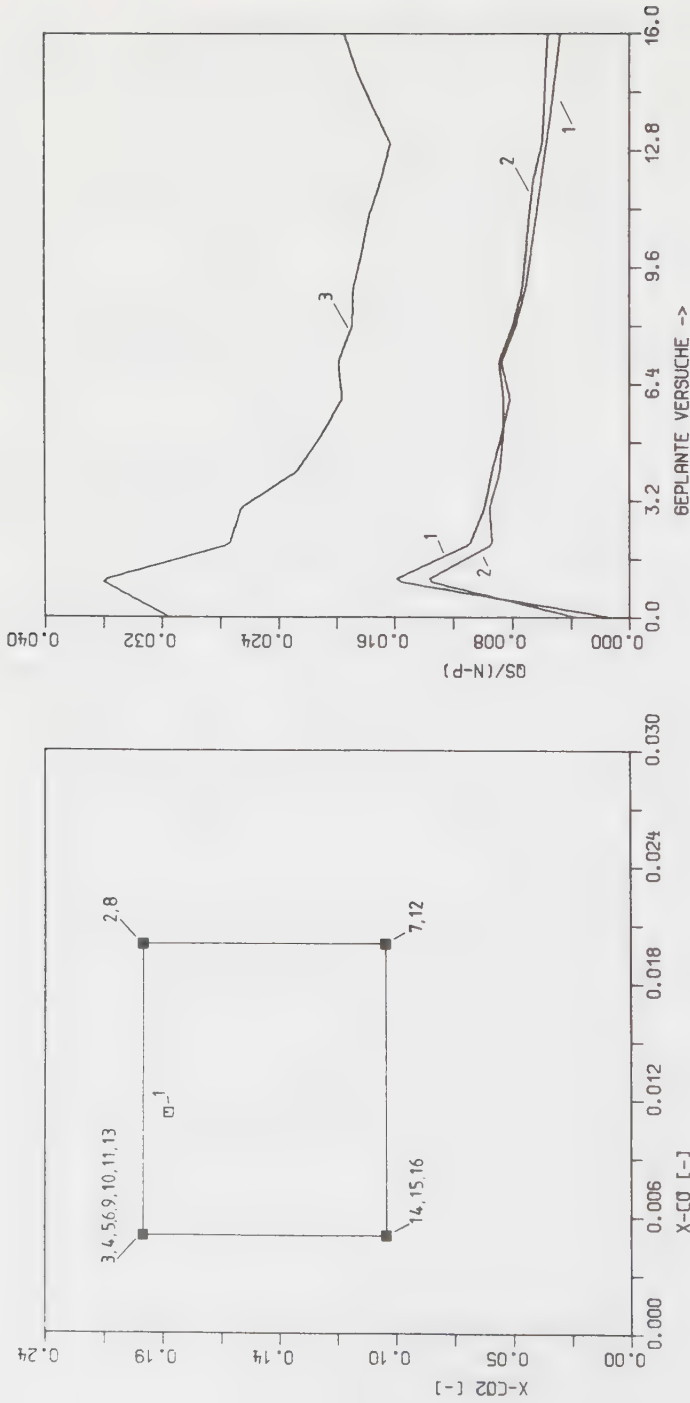
Ein Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris kann daher zum einen ähnlich wie ein Versuchsplan nach Box und Hill ablaufen, wenn die Modelle, die eine kleine a-posteriori-Wahrscheinlichkeit besitzen, nicht adäquat sind, wie es bei den Versuchsplänen auf dem Temperaturniveau von 433K der Fall war (s.Abb.28, 29).

Sind andererseits - z.B. durch größere experimentelle Streuungen - alle Modelle adäquat, entspricht ein mit dem Kriterium von Buzzi-Ferraris durchgeführter Versuchsplan mehr einem Versuchsplan nach Hunter und Reiner, wie bei dem in den Abbildungen 30 und 31 dargestellten Versuchsplan.

Dieser Einfluß des Adäquatheitstests auf die Lage der Versuchspunkte zeigt sich auch deutlich im Verlauf eines Versuchsplans nach Buzzi-Ferraris, bei dem die Versuchstemperatur 473K betrug (s.Abb. 32, 33).

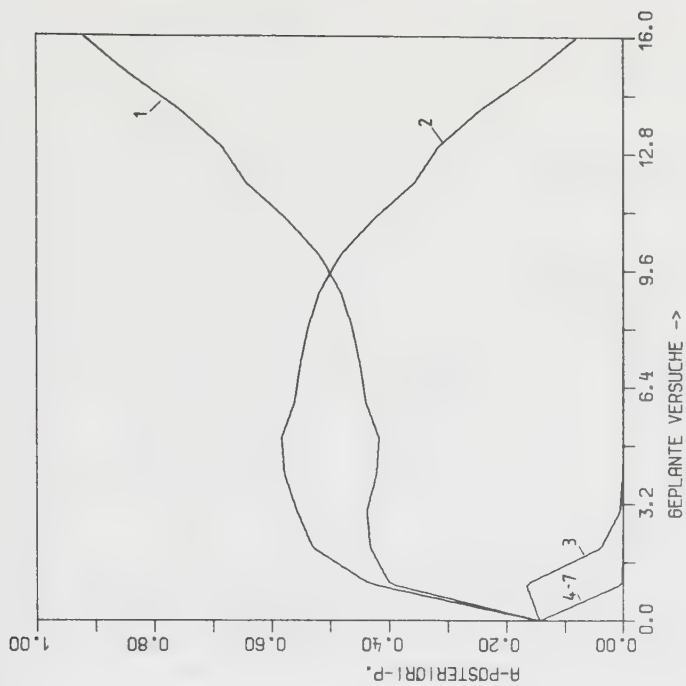
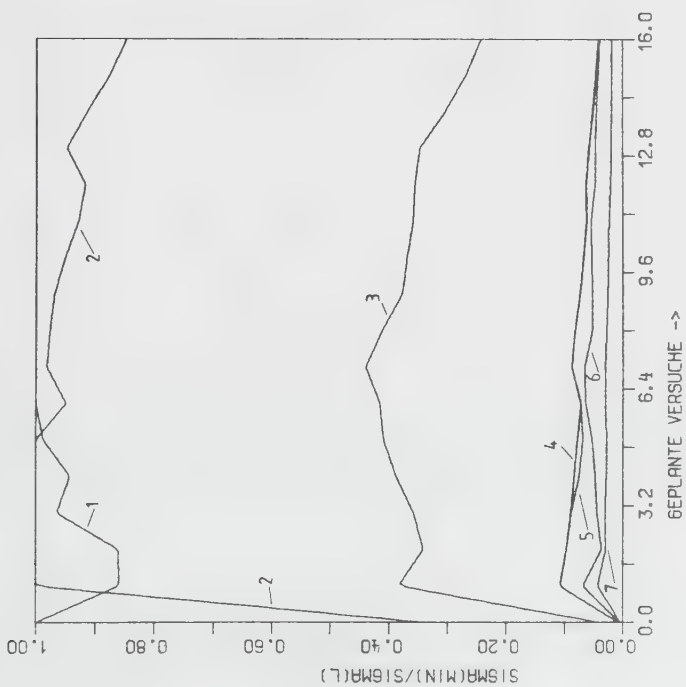
Ist das "schlechtere" Modell 6 adäquat, wie bei den geplanten Versuchen 2, 7, 8, 12, ist der vom Kriterium nach Buzzi-Ferraris vorgeschlagene neue Versuchspunkt mit dem vom Hunter-Reiner-Kriterium vorgeschlagenen identisch (aus dem Protokoll von V1PLAN zu entnehmen, s.3.4.1.1).

Fällt dagegen Modell 6 durch den Adäquatheitstest, wie es bei den geplanten Versuchen 3-6, 9-11, 13-16 der Fall ist, schlägt das Kriterium nach Buzzi-Ferraris denselben neuen Versuchspunkt wie das von Box-Hill vor.



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (473K)
Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen

Abb.32



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (473K)
Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten Abb.33

4.2.3 Kritik an den statistisch begründeten Versuchsplanungskriterien

Abschließend ist zur Beurteilung der Kriterien von Box und Hill sowie Buzzi-Ferraris zu sagen, daß die Kritik Buzzi-Ferraris /23/ an der Verwendung der a-posteriori-Wahrscheinlichkeit zwar berechtigt ist, der von ihm vorgeschlagene Adäquatheitstest jedoch auch einige Probleme aufwirft.

Beim Test auf Adäquatheit kann bereits durch die Wahl der Konfidenzzahl (hier wurde ein $\alpha = 0.5$ für den zweiseitigen F-Test verwendet) die Akzeptanz der Modelle in weitem Maße beeinflusst werden. Wird zusätzlich die experimentelle Fehlervarianz durch Multiplikation der jeweils kleinsten Modellvarianz mit einem Sicherheitsfaktor abgeschätzt (hier gleich 2), ist das Ergebnis des Versuchsplans zusätzlich durch die Wahl des Sicherheitsfaktors zu beeinflussen.

Als Alternative böte es sich an, die experimentelle Varianz durch Vorversuche zu bestimmen und während des Versuchsplans konstant beizubehalten. Die Ermittlung der Varianz der experimentellen Antwort ist jedoch eine schwierige Aufgabe. Genau genommen müßte sogar die Funktion der Varianz von bestimmten Einflußgrößen aufgenommen und sowohl in die Gewichtsmatrix der Zielfunktion der Parameterpräzisierung als auch in die Berechnung der Versuchsplanungskriterien eingebracht werden. Angesichts der Komplexität des Systems ist es aber zu bezweifeln, ob die experimentelle Fehlervarianz im voraus korrekt bestimmt werden kann.

Es bleibt daher bei dem hier verwendeten Konzept dem Experimentator überlassen, sich am Verlauf der Modellvarianzen oder im Versuchsplan enthaltener Wiederholversuche ein Urteil über die experimentelle Fehlervarianz zu bilden.

Die Modellvarianzen enthalten allerdings neben dem experimentellen Fehler auch noch den Modellfehler. Der Anteil am Modellfehler, der von einer unzureichenden Parameterpräzisierung herrührt, sollte bei den Versuchsplänen möglichst klein sein. D.h., vor Anwendung der sequentiellen Versuchsplanungskriterien

sollten die Parameter hinlänglich genau bestimmt sein, was sich in der Konstanz der Parameterschätzwerte während des Versuchsplans zeigt.

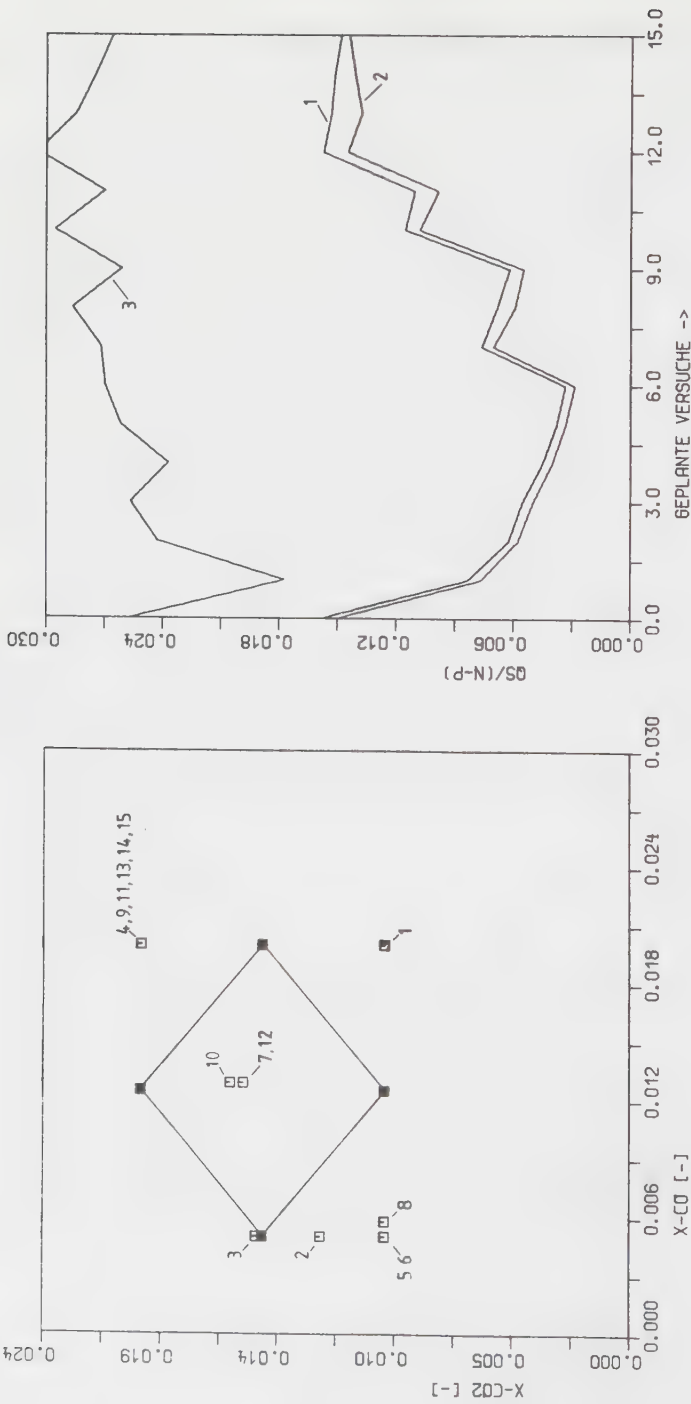
Bei den Modellen mit einem oder zwei Parametern ist das nach einer Anlaufphase auch der Fall. Nur bei längerer Versuchsdauer steigen die Varianzen aller Modelle infolge der sich ändernden Katalysatoraktivität an.

Dagegen zeigen Instabilitäten der Parameterschätzwerte der Modelle 1 und 2, daß die vier Startversuche zur Bestimmung der Parameter nicht ausreichend sind. Auch die geplanten Versuche tragen mitunter nichts zur Verbesserung der Schätzwerte bei, wenn sie in der Nähe der Startversuche liegen.

Deutlich wird das bei dem bei 473K nach dem Kriterium von Box und Hill durchgeführten Versuchsplan (s.Abb.34, 35), der als einziger korrekt geplante Versuche enthält, die nicht auf den Rändern des Einstellbereiches liegen. Wie der Verlauf der Modellvarianzen von Modell 1 und Modell 2 zeigt (s.Abb.34), führt jeder Versuch an den Punkten im Zentrum des Einstellbereiches zu einem sprunghaften Anstieg der Modellvarianzen. Daraus wird deutlich, wie wichtig eine genaue Parameterschätzung bereits zum Start einer sequentiellen Versuchsplanung zur Modelldiskriminierung ist, wenn der Ablauf des Versuchsplans nicht durch die Parameterschätzung beeinflusst werden soll.

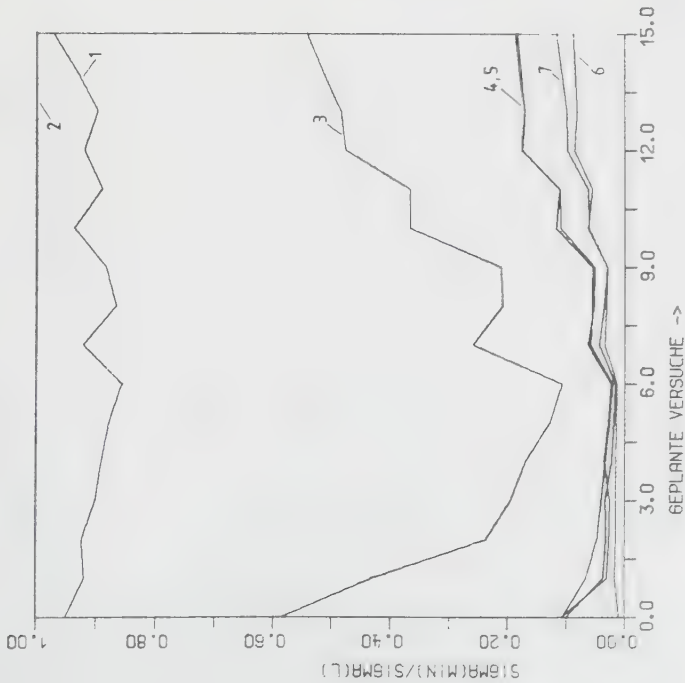
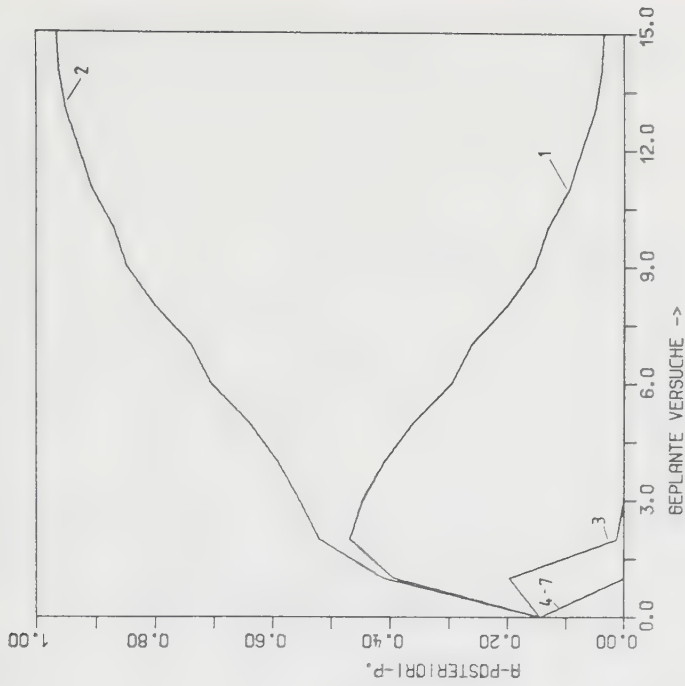
4.2.4 Versuchspläne mit Unterdrückung der Wiederholversuche

Um zu untersuchen, ob eine breitere Streuung der Versuchspunkte im Raum der Einstellvariablen mit Unterdrückung der Wiederholversuche (s.2.4.2.5) einen Effekt auf den Verlauf und das Ergebnis der sequentiellen Versuchsplanung hat, wurden zum Abschluß dieser Versuchsreihe zwei entsprechend modifizierte Versuchspläne nach dem Kriterium von Buzzi-Ferraris durchgeführt. Insbesondere interessierte dabei, ob mit der erzwungenen Streuung der Versuchspunkte konstantere Parameterschätzwerte für die



Versuchsplan nach Box und Hill (473K)
Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen

Abb. 34



Versuchsplan nach Box und Hill (473K)
Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post. Wahrscheinlichkeiten Abb. 35

ersten beiden Modelle zu erreichen sind. Die Ergebnisse der beiden Versuchspläne sind den Abbildungen 36-39 zu entnehmen. Nach beiden Versuchsplänen wird Modell 3 als bestes vorgeschlagen. Die Abläufe der Modellvarianzen und des Varianzhaltigkeitsverhältnisses sind in beiden Versuchsplänen jedoch sehr unterschiedlich. So kann über die modifizierten Versuchsplanungsstrategien nur ausgesagt werden, daß sie zum selben Ergebnis wie die vorherigen Versuchspläne führen.

Die unterschiedlichen Verläufe der Modellvarianzen können damit erklärt werden, daß der eine Versuchsplan (s.Abb. 36, 37) bereits drei Tage nach dem Auswechseln der Katalysatorfüllung durchgeführt wurde, zu einem Zeitpunkt, als der Katalysator noch aktiver war als bei dem zwei Tage später durchgeführten Versuchsplan (s.Abb. 38, 39).

Leider konnten aus Zeitmangel keine weiteren Experimente mit den modifizierten Versuchsplanungskriterien durchgeführt werden, so daß kein endgültiger Vergleich mit den Versuchsplänen des vorherigen Abschnitts gezogen werden kann.

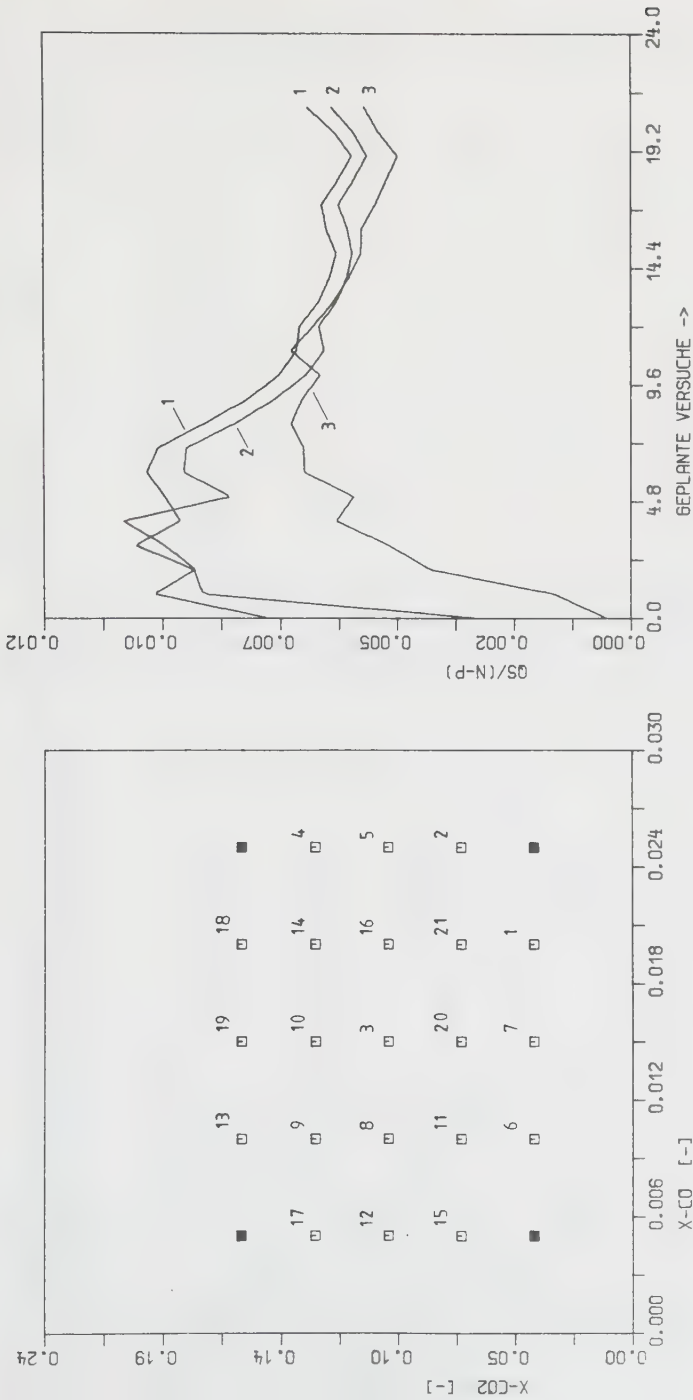
4.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Einstellvariablen

Neben der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Reaktanden, die im letzten Abschnitt untersucht wurde, interessiert vor allem noch der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

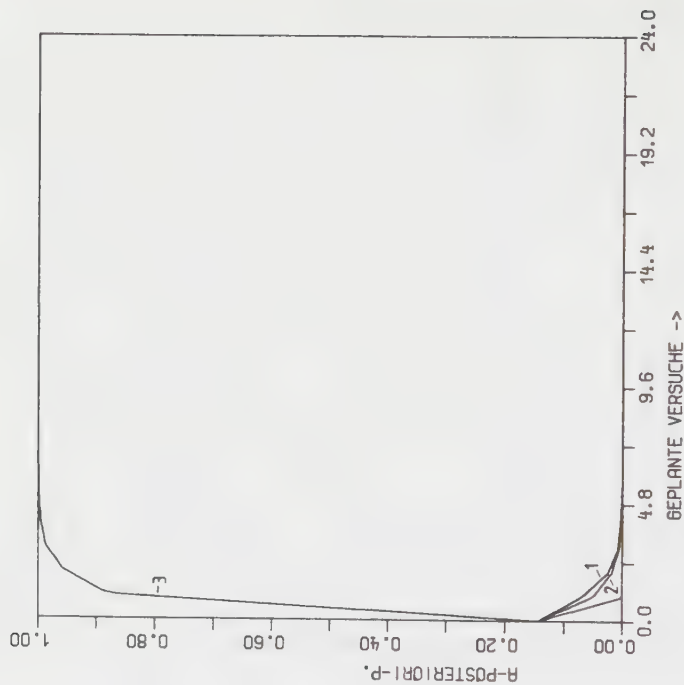
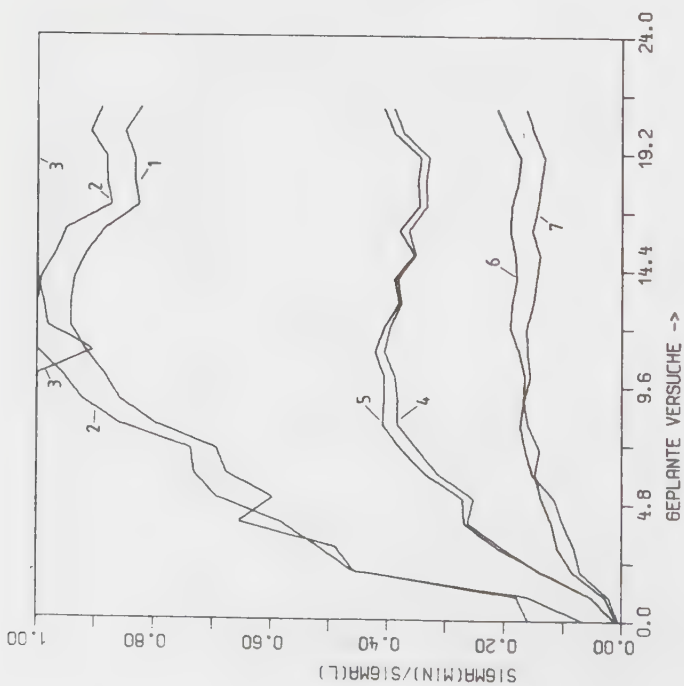
Normalerweise wird zu seiner Ermittlung von dem Arrhenius-Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

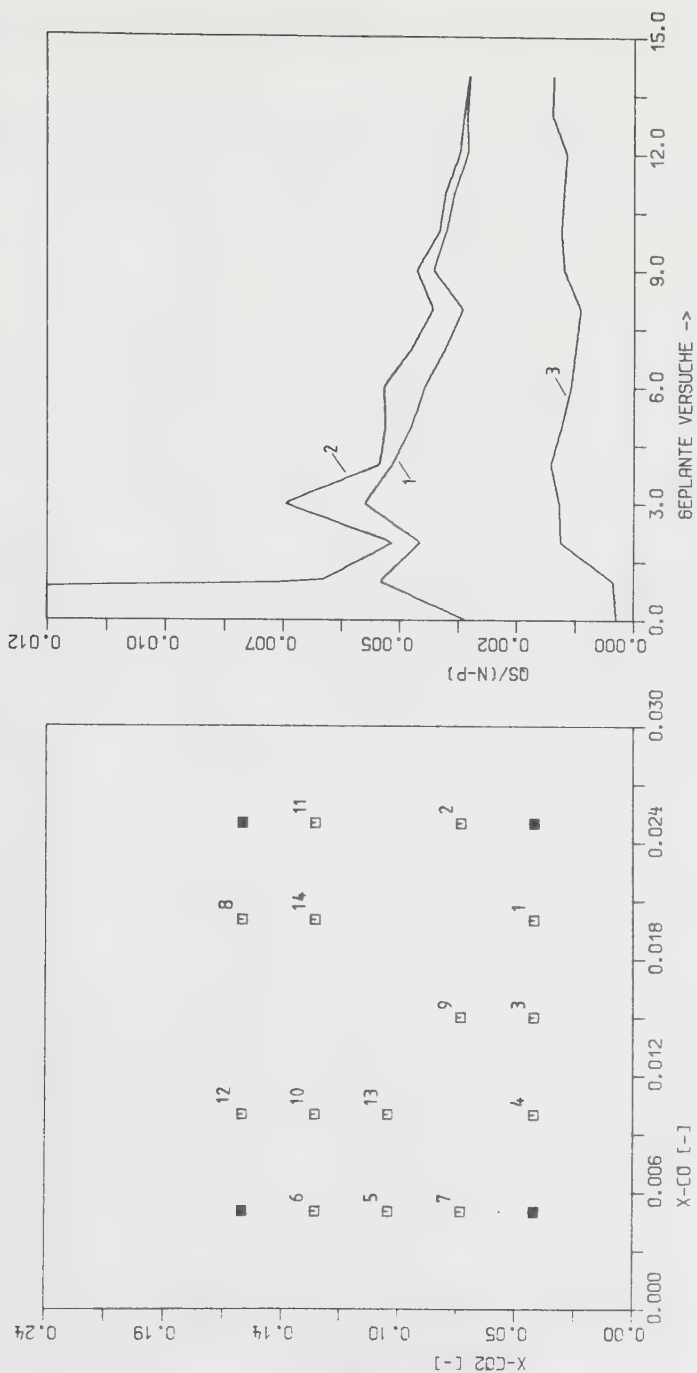
ausgegangen, aus dem man nach Logarithmieren die lineare Beziehung



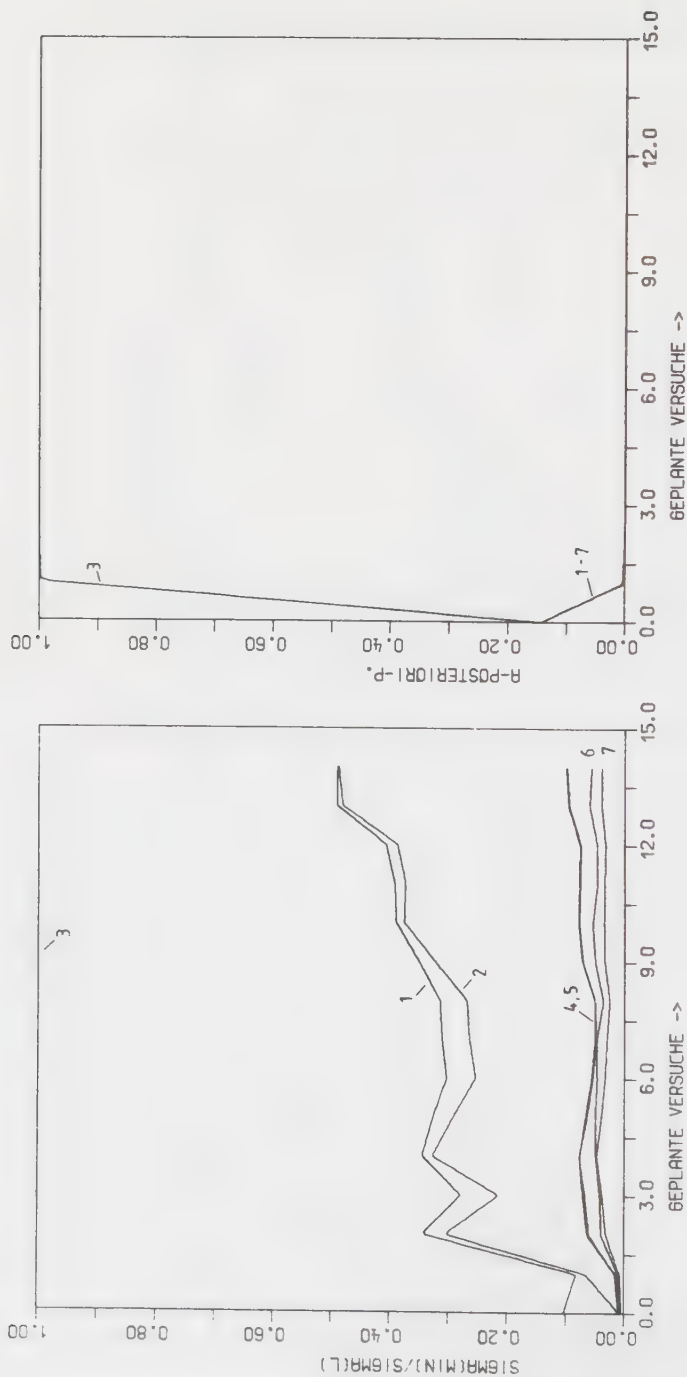
Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K)
mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 1)
Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K)
mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 1)
Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post. Wahrscheinlichkeiten



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K)
mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 2)
Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen



Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K)
mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 2)
verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

erhält. Dank der Konzentrationsregelung kann die zur Anwendung obiger Gleichung nötige Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k entfallen und direkt die Funktion

$$r = f(T)$$

experimentell aufgenommen werden.

Es ist damit möglich, die aus Lehrbüchern (z.B. Rase/119/ S.53, Tarhan/139/ S.71) bekannte graphische Darstellung von

$$\ln r = f(1/T)$$

mit einer experimentell ermittelten Kurve zu vergleichen.

Abweichungen von der Geradenform bei höherer Temperatur lassen auf eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion und - bei genügend hoher Temperatur - durch den äußeren Stofftransport schließen.

Abbildung 40 zeigt eine experimentell ermittelte Arrhenius-Gerade. Dazu wurden die Konzentrationen auf die Niveaus

$$x_{\text{CO}} = 0.015 \quad x_{\text{CO}_2} = 0.10 \quad x_{\text{O}_2} = 0.04$$

eingestellt und mit der Konzentrationsregelung konstant gehalten. Ausgehend von einer Temperatur von 433K wurde der Sollwert der Temperatur jede Minute um 0.1K bis zur Maximaltemperatur von 483K inkrementiert und anschließend in gleichgroßen Schritten dekrementiert, bis wieder 433K erreicht waren.

Die Abweichungen der Kurven mit steigender Temperatur (durchgezogene Linie) und fallender Temperatur (gestrichelte Linie) zeigen, daß die Versuchsbedingungen nicht optimal gewählt waren. Trotzdem bilden die Versuchspunkte eine Gerade, deren Steigung mit den zum Vergleich eingezeichneten experimentellen Werten von Versuchsplänen bei 433, 453, 463 und 473K gut überein

stimmt.

Legt man durch diese Punkte eine Ausgleichsgerade, erhält man eine Aktivierungsenergie von 59094kJ/kmol. Entnimmt man aus dem Datenfile der $r=f(T)$ -Kurve die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von 433 - 483K in Abständen von 10 Grad, mittelt sie und führt mit ihnen eine lineare Regression durch, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 58193kJ/kmol. Läßt man den Wert der Reaktionsgeschwindigkeit bei 483K unberücksichtigt, steigt die Aktivierungsenergie auf 59539kJ/kmol an. Läßt man auch den zweiten Wert (473K) weg, nimmt sie auf 60375kJ/kmol zu.

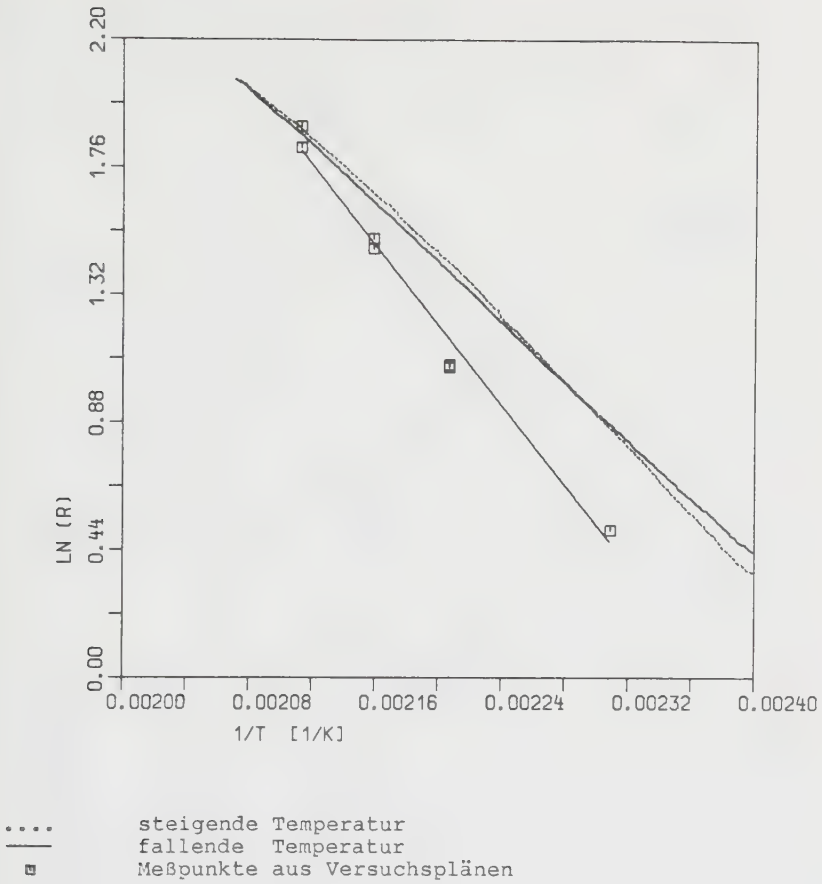
Diese Abflachung der Arrheniusgeraden bei höheren Temperaturen stimmt mit der durch das Kriterium von Mears erhaltenen Aussage überein (s. Anhang.2), daß bei höheren Temperaturen mit einer Behinderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion zu rechnen ist.

Die Methode, den Einfluß einer Einstellvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit unter Festhalten der restlichen Einstellvariablen auf konstanten Niveaus zu studieren, kann auch auf die Reaktanden angewandt werden. Sie ähnelt der seit langem bekannten experimentellen Technik (s. Frost und Pearson /49/, S.40), bei der - mangels Konzentrationsregelung - die restlichen Einstellgrößen im Überschuß zugegeben werden, um den Einfluß einer Komponente auf die Reaktionsgeschwindigkeit von dem der anderen zu isolieren.

Um dieses Verfahren zu demonstrieren, wurden die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der CO_2 -Konzentration im Bereich von 4-20 mol% (bei $x_{\text{CO}}=0.025$, $x_{\text{O}_2}=0.04$, $T=433\text{K}$), sowie die Abhängigkeit von der CO-Konzentration im Bereich von 0.5-2mol% (bei $x_{\text{CO}_2}=0.04$, $x_{\text{O}_2}=0.04$, $T=433\text{K}$) gemessen.

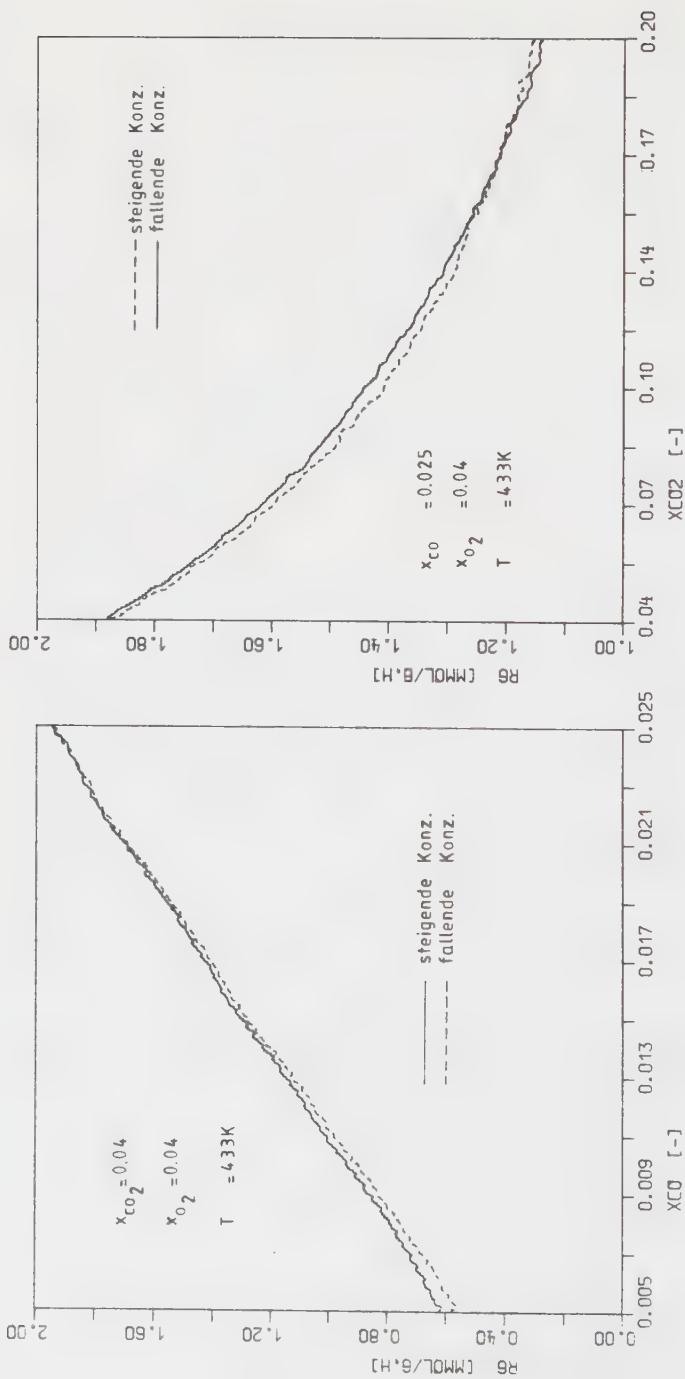
Die Änderung des Sollwerts des CO-Molenbruchs betrug dabei 0.0001/min, während bei der $r=f(x_{\text{CO}_2})$ -Kurve der Sollwert des x_{CO_2} -Molenbruchs alle zwei Minuten um 0.0008 geändert wurde (s.Abb.41)

Alle drei Beispiele zur Methode der Isolierung des Einflusses



Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Abb.40



Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von CO - und CO_2 Abb.41

jeder Einstellvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen deutlich die Vorzüge einer rechnergesteuerten, Konzentrationsregelten Kreislaufapparatur. Die experimentell aufgenommene Arrheniuskurve besteht z.B. aus 1000 einzelnen Versuchseinstellungen, und wäre daher mit einer manuell bedienten Apparatur kaum durchführbar.

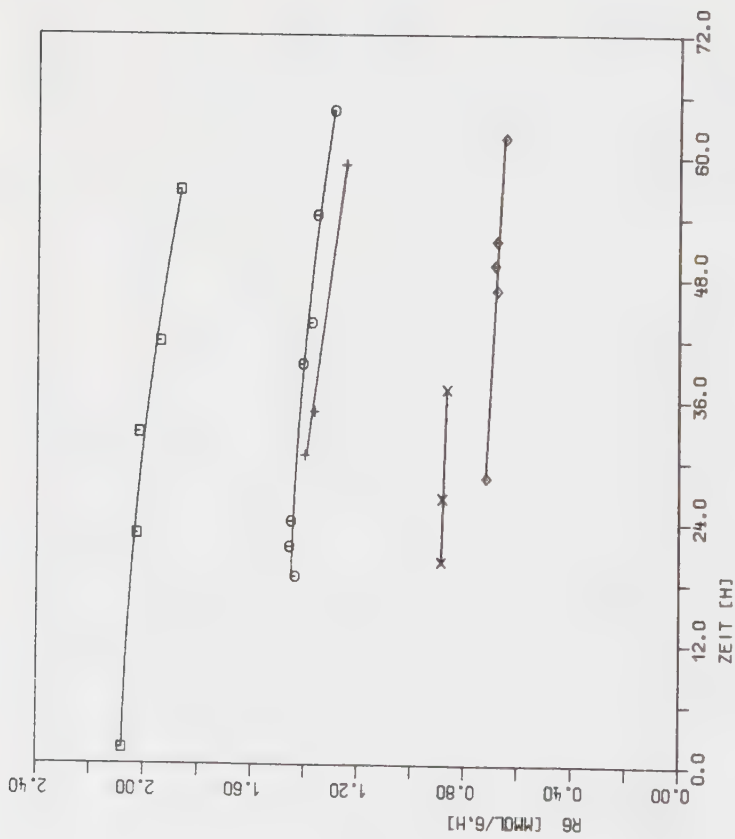
Bei der Anwendung dieser Versuchsstrategie bleiben jedoch noch einige Fragen unbeantwortet, die hier nicht behandelt werden konnten. Das wichtigste Problem ist die Klärung der Systemdynamik, die bekannt sein muß, um die Zeitdifferenz zwischen zwei Sollwertänderungen nicht zu klein zu wählen. Bei zu geringer Differenz treten u.a. Speichereffekte auf (hier wahrscheinlich im $r=f(T)$ und $r=f(x_{\text{CO}})$ -Diagramm), die die Ergebnisse verfälschen. In diesem Fall sind die Meßfehler der Versuchsanworten untereinander korreliert, wodurch die experimentelle Fehlervarianz unterschätzt wird. Dieses Problem kann mit Methoden der Statistik dynamischer Systeme untersucht werden /112/, deren Behandlung aber nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

4.4 Aktivitätsverhalten des Katalysators

Zur Untersuchung des Aktivitätsverhaltens des Katalysators, für die die Methode der Konzentrationsregelung hervorragend geeignet ist /93/, wurden keine Versuche durchgeführt.

Aus den Wiederholversuchen, die in längeren Versuchsplänen zahlreich enthalten sind, läßt sich jedoch ein Eindruck über das Aktivitätsverhalten des Katalysators gewinnen.

Als Beispiel sind die Wiederholversuche des Versuchsplans nach Hunter und Reiner (s.Abb.24) in Abb.42 dargestellt. Es zeigt sich eine im Laufe des Versuchsplans langsam abnehmende Katalysatoraktivität.



Aktivitätsverhalten des Katalysators

4.5 Beurteilung der Modellparameterwerte

Die Güte der Schätzwerte der Modellparameter ist durch die Vertrauensintervalle, die im Programm zur Parameterschätzung nach MARQUARDT mitberechnet werden, (individuelle lineare-, individuelle konturgetreue- und Tangentialebenenvertrauensintervalle) beurteilbar.

Als Beispiel sind in Tab.4 die Parameterschätzwerte und ihre individuellen konturgetreuen Vertrauensbereiche eines Versuchsplans nach Buzzi-Ferraris angegeben, der bei 433 K durchgeführt wurde.

Um zu untersuchen, inwieweit die zum Teil kleinen Streuungen der Parameterschätzwerte einen Eindruck von den wahren Ausmaßen des nichtlinearen Vertrauensbereiches (s. 2.5) vermitteln, wurde ein Programm geschrieben, das, auf der Rastersuche basierend, den nichtlinearen Vertrauensbereich punktweise berechnet. Mit ihm wurden aus dem Versuchsplan die Vertrauensbereiche von Modell 3 (2 Parameter) und des Modells 2 (3 Parameter) nach dem 4., 7. und 14. (nur für Modell 3) durchgeführten Versuch berechnet. Die graphische Darstellung für Modell 3 ist in Abb.43 zu sehen. Bei Modell 2 (3 Parameter) mußten Schnitte durch den Vertrauensbereich gelegt werden, die in den Abbn.44 und 45 dargestellt sind.

Wie die Abb.43 zeigt, ändert sich der nichtlineare Vertrauensbereich für Modell 3 während des Versuchsplans kaum. Nach dem Startversuchsplan weitet sich der Bereich etwas aus, am Schluß ist er etwas kleiner als zu Beginn des Versuchsplans. Die Parameterschätzwerte verschieben sich zwischen dem ersten und dem dritten Versuch, bleiben dann aber stabil.

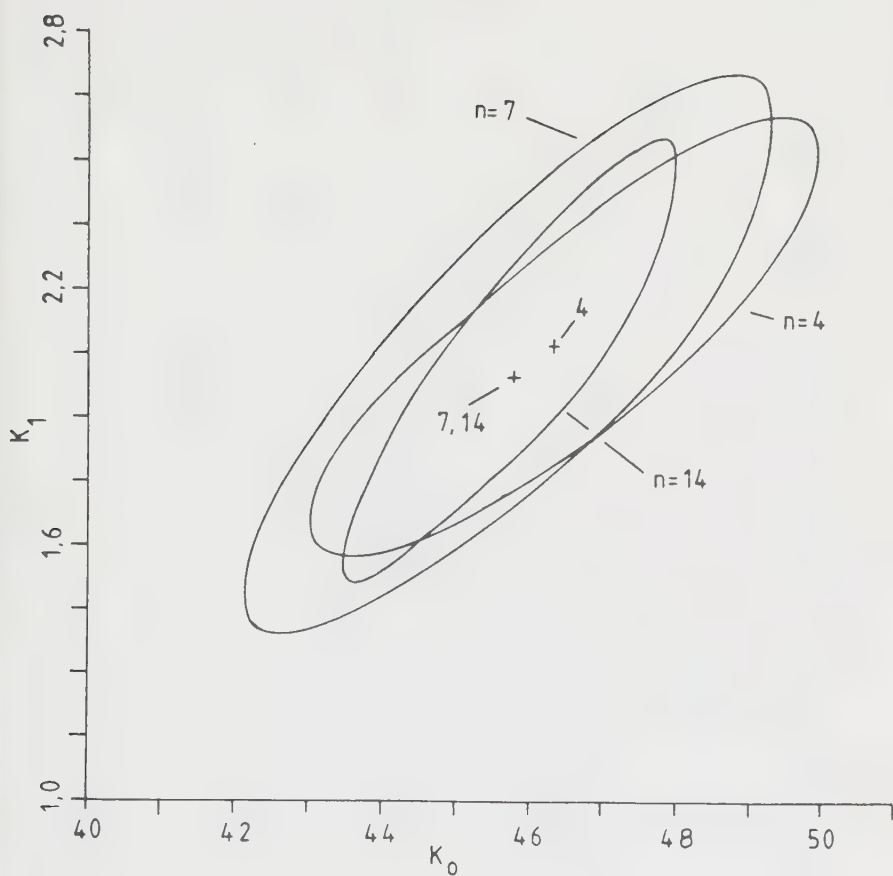
Demgegenüber sind die Schätzwerte der drei Parameter im Modell 2 nach dem Startversuchsplan noch sehr ungenau bestimmt (s.Abbn.44, 45). Das untere Ende des Vertrauensbereiches reicht sogar in den negativen Bereich hinein. Nach drei Versuchen sind die Vertrauensbereiche beträchtlich geschrumpft. In diesem Fall wird durch die nichtlinearen individuellen Vertrauensintervalle ein falsches Bild der Parametergenauigkeit vermittelt.

Konturgetreue, individuelle Vertrauensintervalle

(Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris, 433K)

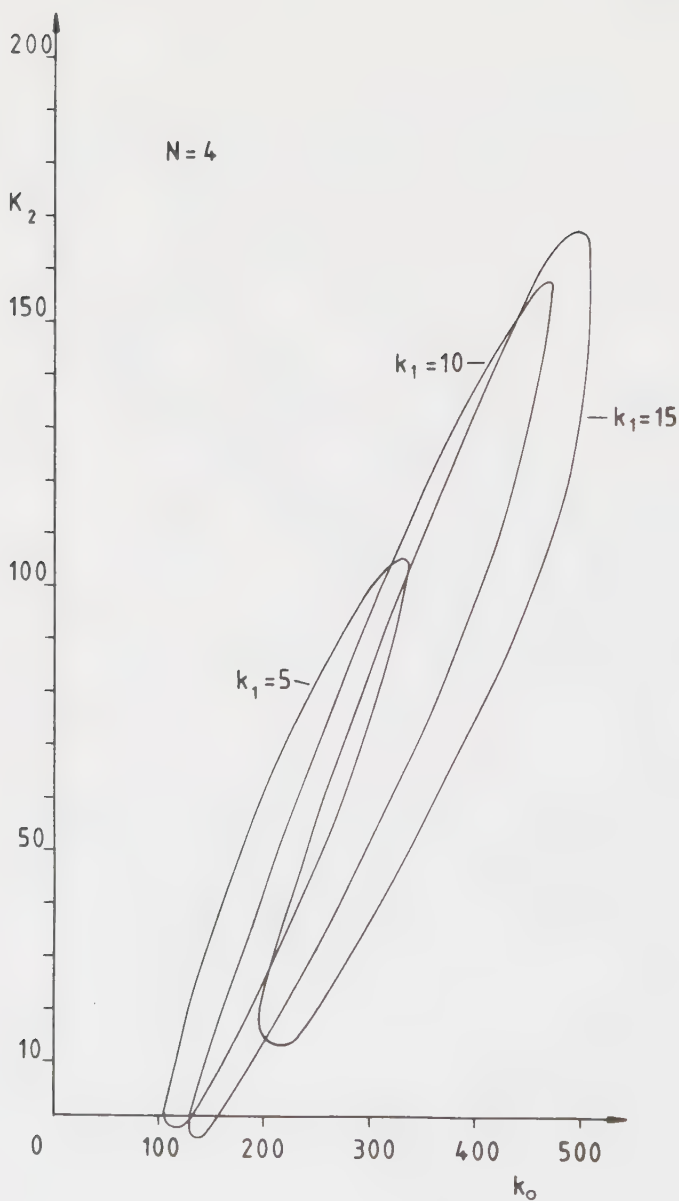
n = 4	Modell 2	Modell 3
	$203.5 < k < 281.4$	$44.55 < k < 48.28$
	$5.091 < K_1 < 17.07$	$19.91 < K_1 < 23.46$
	$27.31 < K_2 < 63.78$	
n = 7	Modell 2	Modell 3
	$187.2 < k < 224.8$	$43.72 < k < 47.49$
	$5.143 < K_1 < 11.71$	$16.60 < K_1 < 23.61$
	$23.49 < K_2 < 40.85$	
n = 14	Modell 2	Modell 3
	$187.8 < k < 203.96$	$44.64 < k < 46.55$
	$5.754 < K_1 < 9.137$	$17.68 < K_1 < 22.17$
	$24.81 < K_2 < 31.69$	

Tab.4



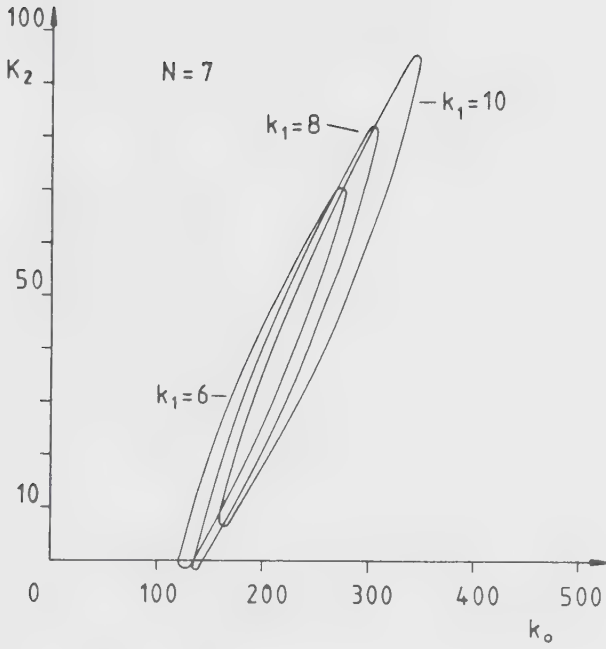
Nichtlineare Vertrauensbereiche für Modell 3

Abb.42



Nichtlineare Vertrauensbereiche für Modell 2 ($n=4$)

Abb. 44



Nichtlineare Vertrauensbereiche für Modell 2 ($n=7$)

Abb.45

5. Kritik und Verbesserungsvorschläge

Im Laufe der Arbeit stellten sich bei der Realisierung des Konzepts und der Durchführung der Experimente einige Punkte als besonders kritisch heraus. Sie sollen an dieser Stelle zusammengefaßt und - soweit vorhanden - mit Verbesserungsvorschlägen für künftige Anwendung ergänzt beschrieben werden.

5.1 Konzentrationsregelung

Die Konzentrationsregelung des Kreislaufreaktors dürfte die anspruchsvollste Teilaufgabe bei einer Erweiterung des Konzepts auf komplexe Reaktionssysteme sein. Da bei komplexen Reaktionssystemen jedoch kaum alle Reaktanden mit vertretbarem Aufwand zudosiert werden können, wird die vollständige Konzentrationsregelung wenigstens in nächster Zeit einfacheren Systemen vorbehalten bleiben. Bei der Untersuchung komplexer Reaktionen bietet sich zumindest die Möglichkeit, über eine teilweise Konzentrationsregelung einen besseren Einblick in die Kinetik des Systems zu gewinnen.

Man könnte außerdem versuchen, die modellgestützte Konzentrationsregelung zur Bestimmung der Parameter eines komplexen kinetischen Modells oder sogar zur Diskriminierung verschiedener Modelle einzusetzen. Die eigentliche Zielsetzung der experimentellen Untersuchung wäre dann die Konzentrationsregelung des Systems, deren Realisierung mit der Ermittlung eines kinetischen Modells verbunden wäre.

5.2 Sequentielle Versuchsplanung und -auswertung

Die untersuchten sequentiellen statistischen Versuchsplanungskriterien können nicht problemlos in einer vollautomatischen Versuchsapparatur eingesetzt werden. Weitere Forschungen sollten dahingehend angestellt werden, robustere Vorschriften für die sequentielle Durchführung von Versuchsplanung und -auswertung aufzustellen.

Für die praktische Anwendung scheinen die modifizierten Versuchspläne mit Unterdrückung der Wiederholversuche geeigneter zu sein als die ursprüngliche Strategie, da sie eine "Entartung" des Versuchsplans in ständige Wiederholversuche verhindern. Es wäre in einer experimentellen (nicht simulierten !) Studie jedoch noch zu klären, ob die Reihenfolge der Abarbeitung der Versuche des aufgestellten Rasters nach einem statistischen Versuchsplanungskriterium gegenüber einer zufälligen Reihenfolge der Versuche überhaupt Vorteile bringt.

Die vollautomatische Parameterpräzisierung ohne a-priori-kenntnisse nach dem Startversuchsplan ist der kritischste Punkt des closed-loop-Betriebs. Die Rastersuche erwies sich als sehr nützlich bei der Bestimmung der nötigen Parameterstartwerte. Dagegen brachte die der Rastersuche nachgeschaltete COMPLEX-Methode meist keine Verbesserung der Zielfunktionswerte. Zur endgültigen Bestimmung des Optimums scheint eine Gauß-Newton-Methode unumgänglich zu sein. Das hier angewendete Marquardt-Verfahren hatte jedoch bei der Parameterschätzung von Modell 2 einen geringen Konvergenzradius und erreichte manchmal das Optimum nicht mit den vorgegebenen 50 Iterationen (s. Versuchsplan nach Hunter-Reiner 4.2.1). Zum Vergleich dazu konvergierte das auf einem Personalcomputer implementierte Optimierverfahren nach Box-Kanemasu (s. 2.5.1.2) für alle Startwerte, die bei der Marquardt-Routine außerhalb des Konvergenzradius lagen, nach höchstens 7 Iterationen (es wurde z.B. zur Nachoptimierung des Versuchsplans nach Hunter-Reiner, s. Abb. 26, eingesetzt). Gute Erfahrungen wurden auch mit stochastischen Optimierverfahren /59//102/ und einer Evolutionsstrategie /81/ gemacht. Diese Methoden sind wegen ihrer Einfachheit flexibel anzuwenden, und als Suchstrategie dem SIMPLEX- oder COMPLEX-Verfahren vorzuziehen.

Im Programm zur Parameterschätzung sollte daher die Kombination
Rastersuche $\longrightarrow$ COMPLEX $\longrightarrow$ Marquardt
durch

Rastersuche $\longrightarrow$ stochastische Optimierung $\longrightarrow$ Box-Kanemasu
ersetzt werden.

5.3 Rechner

Durch die in den letzten Jahren erheblich gestiegenen Leistungen der Mikrocomputer ist der hier eingesetzte Minirechner inzwischen überholt. Zur Zeit wird die gleiche Rechenleistung ungefähr von einem Mikroprozessorsystem erreicht, das auf der 16-Bit-CPU 8086 und dem 8087-Arithmetikprozessor (beide von Intel) basiert. Die schlechte Verfügbarkeit des Minirechners und die sich im Multi-User-Betrieb ergebenden Koordinationsprobleme waren die größten Störfaktoren bei der Durchführung der Arbeit.

5.4 Software

Zur Programmierung des Prozeßrechners stand lediglich ein FORTRAN-Compiler zur Verfügung, der dem Anwender nur geringe Unterstützung bietet. Hinzu kamen die langen Compilier- und Bindezeiten der Programme, sowie die durch den Multi-User-Betrieb verursachten Verzögerungen, so daß die Entwicklung der Software sehr langwierig war.

Den größten Zeitaufwand bei der Realisierung des Softwarekonzepts erforderte nicht die Implementierung der mathematischen Algorithmen (Versuchsplanung und -auswertung), sondern die Erstellung der Programme für interaktive Ein-Ausgabe, die Datenspeicherung und -weiterverarbeitung, sowie insbesondere die Plotsoftware.

Zur Entwicklung der Software zur Versuchsplanung und -auswertung erwies sich ein Personalcomputer als sehr nützlich (Z80-CPU mit 2 MHz Taktfrequenz, CPM 2.2 Betriebssystem). Alle eigenen Programmideen sind zunächst auf ihm verwirklicht worden, sofern sie nicht an die Hardware des Prozeßrechners gebunden waren. Nach den hierbei gemachten Erfahrungen scheint ein BASIC-Interpreter zur interaktiven Programmentwicklung gut geeignet zu sein. Enthielte er noch Matrizenoperationen als Grundbefehle, wäre er ein brauchbares Werkzeug zum Entwickeln und Testen von mathematisch-technischen Programmen.

Für die Dokumentation und Pflege von Software ist allerdings eine Programmiersprache mit modularem Aufbau - wie FORTRAN - besser geeignet. Der Aufwand an Dokumentation und Programmpflege, der weit über den Entwicklungskosten der Programme liegen kann, sollte für die Software zur Versuchsplanung und -auswertung aber nicht übertrieben werden, da diese schnell an Aktualität verliert. Meyer (in /115/, S.473) empfahl deshalb, um zukünftigen Benutzern den Ärger mit veralteter Software zu ersparen, die entsprechenden Programme mit einem Mechanismus auszustatten, so daß sie sich nach ein bis zwei Jahren automatisch selbst zerstören.

Die auf dem Gebiet der Programmierung gesammelten Erfahrungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß ein "idealer" Rechner für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der rechnergesteuerten Versuchsapparaturen in seiner Grundausstattung bereits alle Programme zur Datenarchivierung und -weiterverarbeitung enthalten müßte, zusätzlich sollte er die Möglichkeit bieten, Programme interaktiv (d.h. mit einem Interpreter oder schnellen Compiler) zu entwickeln.

5.5 Apparatur

Der Kreislaufreaktor war das einzige Bestandteil der Apparatur, das ab und zu zum ungewollten Abbruch von Versuchsplänen führte (insgesamt dreimal durch Motorschaden). Für seinen Antrieb sollte ein neuer Motor gefunden werden, der längere Standzeiten besitzt. Auch müßte der Motor gekapselt sein, damit kein Abrieb der Kollektorkohlen in den Reaktionsraum gelangen kann.

Das Dosiersystem der Apparatur müßte mit einem rechnersteuerbaren Flüssigkeitsdosiersystem ergänzt werden, damit auch Untersuchungen an chemischen Systemen möglich wären, bei denen Reaktanden in flüssigem Zustand dosiert werden. Eine Hauptschwierigkeit bei der Flüssigkeitsdosierung besteht darin, daß ohne weiteres nicht die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Massendurchflußregelstrecken der Gasdosierung erreicht wird, wenn sehr kleine Mengen dosiert werden sollen.

Will man auf mechanische Pumpen mit ihren unvermeidlichen Verschleißerscheinungen verzichten, bietet sich die Möglichkeit, die Flüssigkeit zu verdampfen und mit temperaturfesten Massendurchflußregelstrecken, die es inzwischen für Arbeitstemperaturen bis 473 K gibt, zu dosieren. Denkbar wäre auch der Einsatz eines von Bär und Ruppert beschriebenen mikroprozessorgesteuerten Dosiersystems /4/, das auf der Gewichtsabnahme eines Vorratsbehälters beruht und ebenfalls ohne mechanische Pumpe auskommt.

Für den praktischen Einsatz der Apparatur zu vergleichenden Katalysatoruntersuchungen muß vor allem noch das Spektrum der verwendbaren Analysengeräte erweitert werden (Gaschromatograph, Massenspektrometer). Auch sollte an einer Reduzierung der Fehlerquellen gearbeitet werden. Im IR-Analysengerät müßten Druck- und Temperaturfühler eingebaut werden, die es dem Rechner ermöglichen, die Konzentrationsanzeige selbständig auf Normalbedingungen umzurechnen.

Die hohe Wiederholgenauigkeit der rechnergesteuerten Versuche darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß noch systematische Fehler vorhanden sind, die die Versuchsergebnisse beträchtlich verfälschen können. Bei der CO-Oxidation sollten deshalb anstatt nur einer mehrere Reaktanden analysiert werden. Zudem müßte in regelmäßigen Zeitabständen eine Kalibrierung der Dosierung, der Analyse und der Temperaturerfassung erfolgen. Die in Abschnitt 3.4.4 vorgestellten Programme könnten dabei als Grundlage zur vollständigen Automatisierung der Kalibrierung dienen. Für die Kalibrierung der Thermoelemente müßte dabei nur das Glasthermometer durch ein Platinwiderstandsthermometer als Referenzanzeige ersetzt werden. Die automatische Kalibrierung der Dosierung (und damit des Analysengeräts) erfordert jedoch ein Volumenstrommeßgerät, das vom Rechner gesteuert und abgefragt werden kann. Dazu könnte das vorhandene Instrument /64/, durch einen Mikroprozessor automatisiert und mit einem Temperatur- und Druckfühler versehen, ausgebaut werden.

5.6 Experimente

Bei der rechnergesteuerten Durchführung von Experimenten ist die vorherige Bestimmung oder automatische Ermittlung der Mindestversuchsdauer ein wichtiger Punkt, der in der Arbeit nicht intensiv genug behandelt werden konnte. Statistische Kriterien zur Prüfung auf Stationarität /60/ können nur erfolgreich angewandt werden, wenn Systemdynamik und Störquellen bekannt sind und das System auch wirklich einen stationären Zustand erreicht (Katalysatoralterung!). Deshalb müßte das dynamische Verhalten des Katalysators entweder abgeschätzt (aus der Porenradialverteilung) oder in Vorversuchen ermittelt werden.

Mit einem schnellen Analysensystem (Massenspektrometer) und verkleinertem Leerraumanteil des Reaktors wäre es auch möglich, die bei der Ansteuerung eines neuen Versuchspunktes anfallende Information auszunutzen oder sogar dynamische Untersuchungen heterogenkatalytischer Reaktionen im Kreislaufreaktor durchzuführen (s.dazu /78/, /34/).

Zusammenfassung

Es wird eine vollautomatische, rechnergesteuerte Versuchsaapparatur zur Ermittlung der Kinetik einer heterogen-katalytischen Reaktion beschrieben. Kernstück der Anlage ist ein konzentrationsgeregelter, gradientenloser Kreislaufreaktor. Als Testreaktion dient dabei die CO-Oxidation zu CO_2 an einem Industriekatalysator auf Kupferbasis.

Die Konzentration im Reaktor kann entweder mit einem konventionellen Regler oder durch den Rechner eingestellt und konstant gehalten werden. Die Konzentrationsregelung durch den Rechner erfolgt dabei in zwei Teilschritten:

Die Einstellung eines neuen Versuchspunktes wird von einem modellgestützten Führungsregler vorgenommen, die Einhaltung des stationären Zustands leistet ein Integralregler, wobei der Meßwert der Schlüsselkomponente mit einem Kalmanfilter geglättet wird.

Die Experimente können als Block (Faktor- oder beliebig vorgebarer Versuchsplan) oder als sequentieller Versuchsplan gefahren werden. Neben den bekannten Versuchsplanungsstrategien zur Modelldiskriminierung (Box-Hill, Hunter-Reiner) und Parameterpräzisierung (Box-Lukas) wird auch das Kriterium zur Modelldiskriminierung von Buzzi-Ferraris auf seine praktische Anwendbarkeit hin untersucht.

Die Versuchsauswertung besteht in der Ermittlung der Parameter der kinetischen Modelle, der Berechnung von Maßzahlen zur Beurteilung des Ergebnisses (Vertrauensbereiche der Parameter, Modellvarianzen, a-posteriori-Wahrscheinlichkeit der Modelle) und einer graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den einzelnen Einstellvariablen.

Die Ergebnisse der durchgeführten sequentiellen Versuchspläne bestätigen die prinzipielle Anwendbarkeit der untersuchten Ver-

suchsplanungskriterien im closed-loop-Betrieb. Doch schon bei der vorliegenden einfachen Reaktion ist die Angabe der benötigten statistischen Parameter problematisch. Weitaus störender jedoch ist , daß die mit den Kriterien geplanten Experimente nur an einigen wenigen Punkten des Versuchsraums liegen.

Mit einem konzentrationsgeregelten Kreislaufreaktor kann der Einfluß jeder einzelnen Einstellvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit - unter Konstanthaltung der übrigen Einstellvariablen auf definierten Niveaus - studiert werden. Diese Art der Versuchsdurchführung wird hier am Einfluß der CO-, der CO₂-Konzentration und der Temperatur demonstriert. Sie läßt einen Vergleich der berechneten mit gemessenen Kurvenverläufen zu, statt nur mit einzelnen experimentellen Antworten.

Ein limitierender Faktor bei längerem Betrieb einer vollautomatischen Anlage besteht in der Aufarbeitung und Archivierung der anfallenden Daten. Die großen Datenmengen erfordern eine Versuchsdatenbank, auf die mit verschiedenen interaktiven Bearbeitungsprogrammen, meist zur graphischen Darstellung der Ergebnisse, zugegriffen werden kann. Gehört diese "utility-software" nicht zur Grundausstattung des verwendeten Rechners, kann ihre Implementierung einen weit größeren Aufwand erfordern als die Implementierung der Programme zur Versuchsplanung und -auswertung.

Anhang

1. Bestimmung der Verweilzeitverteilung des Kreislaufreaktors

Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wurde die Methode der Impulsmarkierung benutzt /48, S.592ff/. Die Impulse wurden dabei mit einer Magnetventilschaltung erzeugt, die ein stoßfreies Umschalten zwischen zwei verschiedenen Komponenten (N_2, CO_2) erlaubt (s.Abb.46). Die Registrierung der Impulsantworten erfolgte mit einer WLD-Zelle (GOW-MAC), deren Signale verstärkt und an den Rechner weitergeleitet wurden. Die Meßwerterfassung geschah mit dem Assemblerprogramm MOWE /44/, das Meßdaten zyklisch einliest und als 16 bit-Integer-Zahlen auf einen Meßwertfile ablegt. Dort konnten sie durch das Umcodierungsprogramm FILUCO in Realzahlen umgewandelt und mit Auswerteprogrammen (analog 3.4.3) weiterverarbeitet werden.

Bei den Versuchen betrug die Impulsdauer zwischen 1 und 5 sec., die Antwortfunktion wurde 200 bis 400 sec. lang mit einer Abtastrate von 100 bzw. 200 msec. aufgezeichnet; der Gesamtdurchfluß bei den Versuchen variierte zwischen 100 und 400 ml/min.

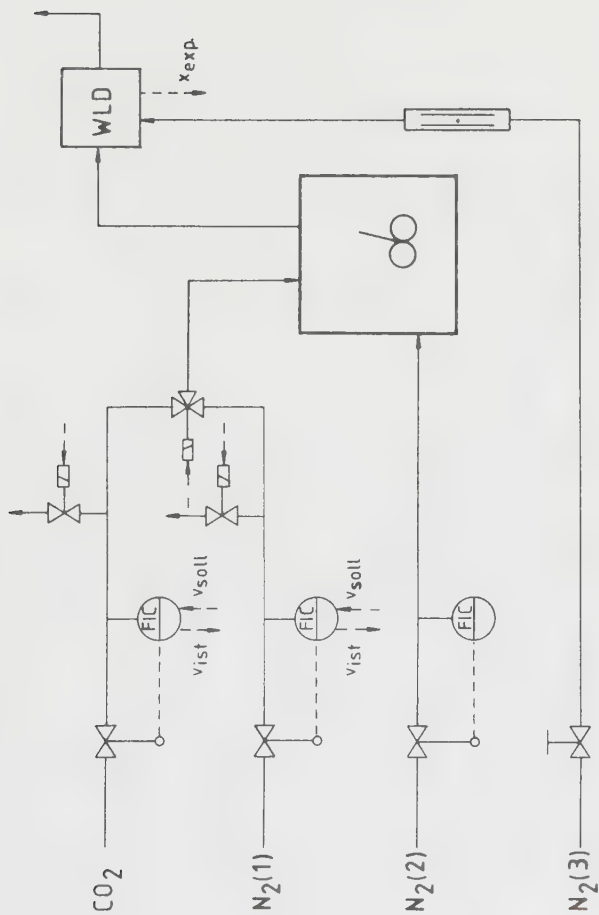
Da die Drehzahl des Reaktorantriebs bei geschlossenem Reaktor nicht bestimmt werden konnte, wird bei den Versuchsergebnissen die jeweilige Spannung am Regeltrenntransformator (0-100%), der zur Einstellung der Drehzahl dient, angegeben.

Die aufgenommenen Antwortkurven wurden mit der Beziehung (s.Fromment/48,S.592ff/)

$$E(t) = c(t) / \int_0^{\infty} c(t) dt$$

normiert.

Um die experimentellen Antwortkurven mit Modellantwortkurven vergleichen zu können (Momentenmethode, s./48/), ist eine Normierung der Zeitachse erforderlich.



Apparatur zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Abb. 46

Diese kann mit der mittleren Verweilzeit des Systems

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt}$$

durchgeführt werden :

$$E(\theta) = E(t) \cdot \tau$$

Die Anpassung der Antwortfunktion einer aus n gleichgroßen Rührkesseln bestehenden Rührkesselkaskade (s./48, S.604/),

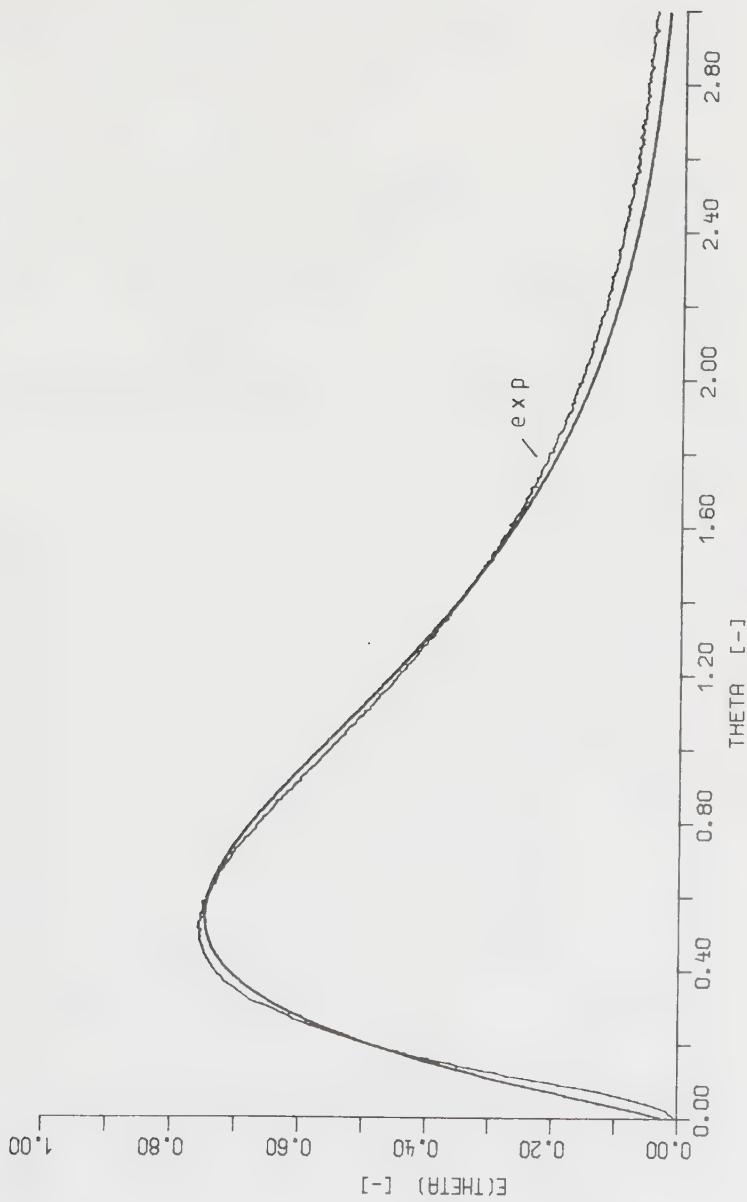
$$E_{\text{RKK}}(t) = \frac{n^n}{(n-1)!} (\theta)^{n-1} \cdot e^{-n \cdot \theta}$$

an die mit dem WLD aufgenommene Antwortfunktion des Kreislaufreaktors ergab ein $n = 2.2$ (s. Abb. 47, für die Berechnung der Fakultät wurde die Γ -Funktion verwendet, die auch rationale Zahlen als Argument zuläßt.)

Die Ursache der großen Abweichung vom idealen Rührkesselverhalten ($n=1$!) lag in der zu großen Zeitkonstanten des WLD, der sich wie ein Rührkessel mit ungefähr $1/3$ der Verweilzeit des Kreislaufreaktors verhält.

Bei der Aufspaltung der Impulsantwort des Gesamtsystems in die des Reaktors und des restlichen Systems (WLD, Ventile, Schlauchleitungen) wurde von dem Superpositionsprinzip der Systemtheorie /73/ Gebrauch gemacht. Es besagt, daß die Reihenfolge der Teilsysteme eines linearen Gesamtsystems vertauscht werden kann, ohne daß sich die Übertragungsfunktion des Gesamtsystems verändert.

Verwendet man daher als Eingangsfunktion der Modellgleichung nicht den idealen Impuls sondern die Antwortfunktion des WLD's, so erhält man die reine Antwortfunktion des Kreislaufreaktors. Die Antwortfunktion des WLD's muß dazu allerdings aufgenommen und abgespeichert werden.



Impulsantwort des Gesamtsystems

Abb. 47

Eine Anwendung dieser Methode ergab für das Modell des idealen Rührkessels

$$dc/dt = (c_0 - c) / \tau$$

bei allen eingestellten Drehzahlen und Durchflüssen eine gute Übereinstimmung der experimentellen mit der berechneten Kurve, Nur für die ungünstigste Einstellung (größter Durchfluß, kleinste Drehzahl) zeigen sich geringe Abweichungen der experimentellen von der berechneten Kurve (s.Abb.48).

Daher kann angenommen werden, daß sich der Kreislaufreaktor bei den verwendeten Einstellungen (Drehzahl 50 bis 60%, Gesamtdurchfluß 150 ml/min) wie ein idealer Rührkessel verhält.

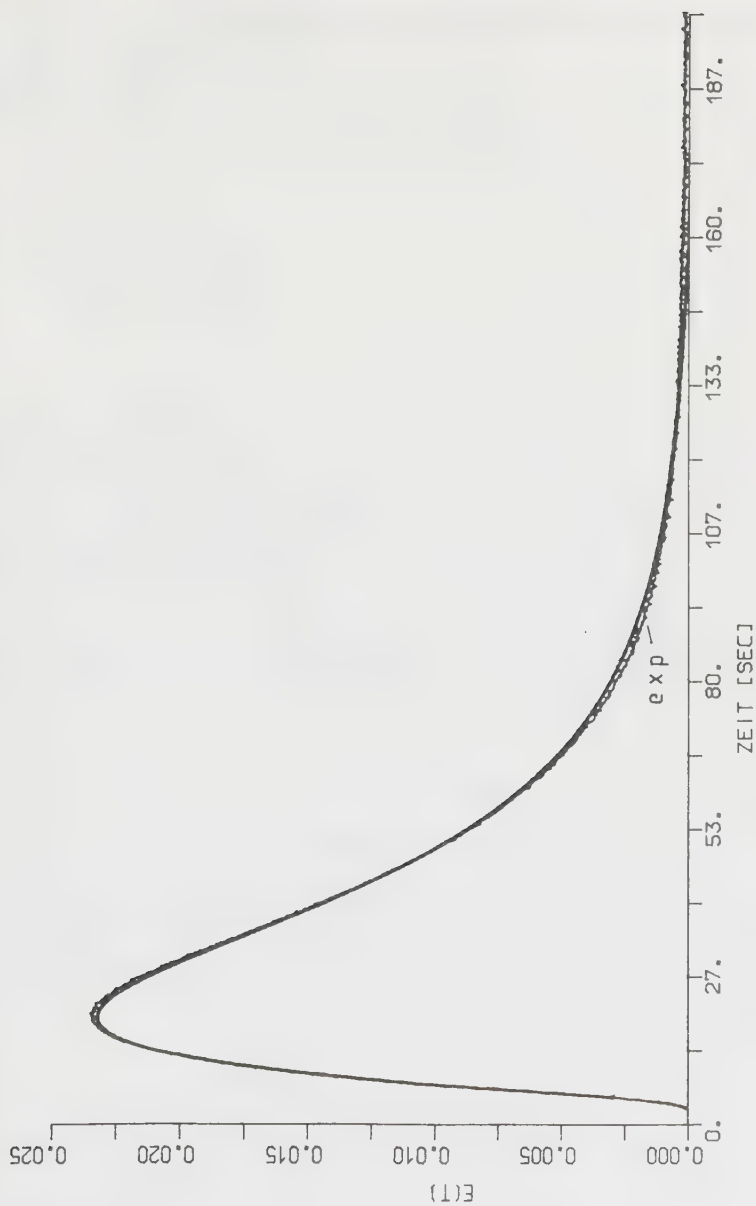


Abb. 48

Impulsantwort des Reaktors (WLD-Verhalten abgezogen)

2. Abschätzen des Einflusses der Porendiffusion

Um abzuschätzen, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionseffekte im Katalysatorkorn verfälscht wird, wurde das Kriterium von Mears /109/ angewandt:

$$\frac{r \cdot r_p^2}{c_s \cdot D_e} \leq \frac{1}{|n - \gamma \cdot \beta|} \quad \begin{aligned} \beta &= (-\Delta H_R) \cdot D_e \cdot c_s / (\lambda \cdot T_s) \\ \gamma &= E_a / (R \cdot T_s) \end{aligned}$$

Damit beide Seiten der Beziehung berechnet werden können, müssen die Aktivierungsenergie E_a , ein Wert der Reaktionsgeschwindigkeit r für einen Versuchspunkt (Temperatur T , Konzentration c_s) und der effektive Diffusionskoeffizient D_e bekannt sein. Ferner sind Werte für die Reaktionsordnung n , die Reaktionsenthalpie ΔH_R sowie der Katalysatorradius r_k und seine Wärmeleitfähigkeit λ einzusetzen.

Bei dem kleinen mittleren Porenradius des Katalysators (vgl. Tabelle 1) kann angenommen werden, daß in den Poren Knudsen-diffusion vorherrscht.

Der Knudsendiffusionskoeffizient kann nach der Formel

$$D_k = 9700 \cdot r_p \sqrt{T/M}$$

berechnet werden. Setzt man die entsprechenden Werte für den Porenradius r_p (aus dem Porenvolumen und der Katalysatoroberfläche bestimmbar: $r_p = 2 \cdot V_p / A_{BET} = 0.3650 \text{E-}6 \text{ m}$), die Temperatur (473 K) und das Molekulargewicht von CO (= 28 g/mol) in die Beziehung ein, erhält man:

$$D_k = 0.01455 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Alle zur Berechnung des Kriteriums verwendeten Größen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

$c_s = 0.5154E-6 \text{ mol/cm}^3$	$r = 0.2137E-5 \text{ mol/cm}^3, s$
$T = 473.15 \text{ K}$	$D_k = 0.01455 \text{ cm}^2/s$
$E = 60000 \text{ J/mol}$	$r_r = 0.25 \text{ cm}$
$-\Delta H_R = 284000 \text{ J/mol}$	$\lambda = 3.2E-3 \text{ J/(cm} \cdot s \cdot K)$

Tab.5

Aus den Experimenten wurde dabei der Versuchspunkt

$$x_{CO} = 0.02, \quad x_{CO_2} = 0.15, \quad r = 6.273 \text{ mmol/g,h}$$

verwendet, der Molenbruch mit dem idealen Gasgesetz in die Konzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Katalysatorscheindichte umgerechnet.

Damit erhält man schließlich für das Kriterium den Ausdruck (mit $\beta=0.001407$ und $\gamma=15.25$) :

$$19.30 \overset{!}{<} 1.02$$

d.h., bei höheren Temperaturen ist mit dem Einfluß von Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Dieses Ergebnis stimmt mit der experimentell ermittelten Arrheniusgeraden (s.4.3), die im oberen Bereich eine leichte Krümmung aufweist, überein.

3. Programmlisting zur Rastersuche

```

      SUBROUTINE RASTS1(M,N,UG,OG,XOPT,QOPT,ZIELF1,IOUT,SFLAG,OPTFLA
+           ,LOGFL,PFLAG,ZV,DT
+           ,XEM,YEV,XAV,YBV, L,M1,N1)
C
C   SUCHT EINEN M-DIM. RAUM AUF N**M RASTERPUNKTEN AB;
C   AUFRUF FUEHRT PARAMETEROPTIMIERUNG ABGEAENDERT
C
C   INPUT:      UG(M)   UNTERE GRENZEN DER VARIABLEN X
C               OG(M)   OBERE      "      "      "      "
C               M       DIM. DES RAUMS
C               N       ZAHL DER INTERVALLE PRO ACHSE
C               SFLAG   = 1 --> NUR DIE M-1 DIM. OBERFLAECHE WIRD
C                       ABGESUCHT;
C               OPTFLA  = 1 --> MAXIMUMSUCHE
C                       = 0 --> MINIMUMSUCHE
C               LOGFL   = 1 --> 10-ER LOG-RASTER (UG,OG LOG. ZURUECK!)
C               PFLAG   = 1 --> ALLE PUNKTE WERDEN AUF GERAET <IOUT> PROTOKOLLIERT
C               IOUT    KANALNUMMER DES PROTOKOLLGERAETS
C               ZIELF1  NAME DES UNTERPROGRAMMS, DAS DIE ZIELFUNKTION
C                       BERECHNET
C
C   OUTPUT:     XOPT(M)  OPTIMALER WERTESATZ DER VARIABLEN X
C               QOPT     OPTIMALER FUNKTIONSWERT
C
C   AUFRUFE:    ZIELF1
C
C   BEM.:       BENUTZT AUSGABEGERAET <IOUT>, WENN PFLAG = 1
C
C   PARAM.:     ZV(M)    ZAEHLERVEKTOR FUEHRT DIE RASTERUNG
C               DT(M)    (OG - UG)/N
C               X(M)     AKTUELLE WERTE DER VARIABLEN
C               QS       WERT DER ZIELFUNKTION
C               IZ       ZAEHLT AUF ACHSE ENTLANG
C               Z1,Z2    GESAMTZAEHLER, HILFSZAEHLER
C
C               XEM,YEV,XAV,YBV,L,M1,N1           FUEHRT ZIELF1
C
C   DIMENSION X(M),UG(M),OG(M),ZV(M),XOPT(M),DT(M)
C   INTEGER   M,N,IOUT,SFLAG,OPTFLA,PFLAG,IZ,Z1,Z2,ZV
C   REAL      X,UG,OG,XOPT,DT,QS,QOPT
C   EXTERNAL  ZIELF1
C
C   REAL      XEM(N1,M1),YEV(N1),XAV(M1),YBV(N1)
C   INTEGER   L,M1,N1
C
C   IF (N .LT. 1) GOTO 9999
C
C   NP1 = N + 1
C   DO 10 I=1,M
C       ZV(I) = 1

```

```

      XOPT(I) = UG(I)
      X(I) = UG(I)
      IF (LOGFL .NE. 1) GOTO 700
        IF (UG(I) .EQ. 0. .OR. OG(I) .EQ. 0.) S T O P
        UG(I) = ALOG10(UG(I))
        OG(I) = ALOG10(OG(I))
700    DT(I) = (OG(I) - UG(I))/N
10    CONTINUE
      QOPT = -1.E38
      IZ = 1
      Z1 = 1
C
500  CONTINUE
      X(IZ) = UG(IZ) + (ZV(IZ) - 1)*DT(IZ)
      IF (LOGFL .EQ. 1) X(IZ) = 10.**(UG(IZ)+(ZV(IZ) - 1)*DT(IZ))
      IF (SFLAG .NE. 1) GOTO 530
        Z2 = 0
        DO 30 I=1,M
          IF (ZV(I) .EQ. 1 .OR. ZV(I) .EQ. NP1) Z2 = Z2 + 1
30    CONTINUE
        IF (Z2 .EQ. 0) GOTO 540
530  CONTINUE
      QS = ZIELF1(X,XEM,YEV,L,M1,N1,M, XAV,YBV)
      IF (PFLAG .NE. 1) GOTO 600
        WRITE(IOUT,110) Z1,(X(J),J=1,M),QS
110    FORMAT(1X,I6,4X,4(5G12.4/11X))
600  CONTINUE
      IF (OPTFLA .EQ. 0) QS = -QS
      IF (QS .LT. QOPT) GOTO 510
        QOPT = QS
        DO 20 I=1,M
          XOPT(I) = X(I)
20    CONTINUE
510  CONTINUE
      Z1 = Z1 + 1
540  CONTINUE
      ZV(IZ) = ZV(IZ) + 1
      IF (ZV(IZ) .LE. NP1) GOTO 500
520  CONTINUE
      IZ = IZ + 1
      IF (IZ .GT. M) R E T U R N
      ZV(IZ-1) = 1
      ZV(IZ) = ZV(IZ) + 1
      IF (ZV(IZ) .GT. NP1) GOTO 520
      X(IZ) = UG(IZ) + (ZV(IZ) - 1)*DT(IZ)
      IF (LOGFL .EQ. 1) X(IZ) = 10.**(UG(IZ) + (ZV(IZ) - 1)*DT(IZ))
      DO 40 I=1,M
        X(I) = UG(I) + (ZV(I) - 1)*DT(I)
40    IF (LOGFL .EQ. 1) X(I) = 10.**(UG(I) + (ZV(I) - 1)*DT(I))
      IZ = 1
      GOTO 500
C
9999 RETURN
      E N D

```

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben:

<u>A</u>	Präzisionsmatrix, Systemmatrix in Zustandsgleichung
A_i	Spezies
<u>B</u>	Eingangsmatrix in Zustandsgleichung
<u>b</u>	Vektor der Parameterschätzwerte
<u>C</u>	Ausgangsmatrix in Zustandsgleichung
C, C'	allg. Konstanten
C_f	Filterkonstante
c_i	Konzentration im Reaktor
c'_i	Konzentration an der Mischstelle des Kreislaufreaktors
c_p	spezifische Wärme (bei konst. Druck) in kJ/mol/K
DR	decision rule
<u>e</u>	Vektor der Differenz zwischen berechneten und gemessenen Antworten
F	Gesamtmolenstrom in mmol/h
F_Y	Tabellenwert der F-Verteilung
$-\Delta H_r$	Reaktionsenthalpie in kJ/kmol
h	Faktor bei Interpolationsverfahren
<u>j</u>	Jakobivektor der berechneten Antworten
<u>K</u> , K	Filtermatrix, Filterfaktor des Kalmanfilters
KHR	Wert des Kriteriums von Hunter und Reiner
KBH	" " " " Box und Hill
KBF	" " " " Buzzi-Ferraris
KBL	" " " " Box und Lukas
k, k_0	Stoßfaktor in Reaktionsgeschwindigkeitsansatz
k_m	Genauigkeit des Analysengeräts (Luft-Herbertz-Kriterium)
l	Reaktionsordnung
m	Zahl der Einstellvariablen, Reaktionsordnung
n	Zahl der Versuche, Reaktionsordnung

<u>P</u>	Dispersionsmatrix Kovarianzmatrix bei Kalman-Filterung
P	Varianz bei Kalmanfilter für den skalaren Fall
p	Zahl der Parameter eines Modells
QS	Quadratsumme
<u>R</u>	Korrelationsmatrix
r	Reaktionsgeschwindigkeit in mmol/g/h
r_{eff}	effektive (gemessene) Reaktionsgesch. in mmol/g/h
r	Zahl der Antworten bei Versuchen mit Mehrfachantworten
s^2	Varianz einer berechneten Antwort
T	Temperatur in Kelvin
T'	Temperatur an der Mischstelle des Reaktors
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung ($= -\Delta H_{\text{r}} \cdot x_0 / c_p$)
t_Y	Tabellenwert der t-Verteilung
U	Umsatz
<u>u</u>	Eingangsvariable in Zustandsgleichung
V	Volumen in ml
$\dot{V}$	Gesamtstrom in ml _{NTP} /min
v_i	Zustrom der i-ten Komponente in ml _{NTP} /min
W_{kat}	Katalysatormasse in g
<u>W</u>	allg. Gewichtsmatrix
X	Umsatzgrad
<u>X</u>	Jakobimatrix
<u>x</u>	Vektor der Zustandsvariablen, Vektor der Molenbrüche der Spezies
$\underline{y}, y$	Vektor der gemessenen Antwort, gemessene Antwort

griechische Buchstaben:

α	Konfidenzzahl der F-Verteilung
β	Vektor der wahren (unbekannten) Parameter
γ	Konfidenzzahl der t-Verteilung
δT	Temperaturmeßgenauigkeit in K
v_i	stöchiometrischer Faktor der i-ten Komponente

σ_{ex}^2	experimentelle Fehlervarianz
$\hat{\sigma}_1^2$	Varianz des l-ten Modells (=QS/(n-p))
σ_g^2	Systemvarianz für Kalman-Filterung
σ_v^2	Meßfehlervarianz für Kalman-Filterung
τ	Verweilzeit in sec.
τ'	modifizierte Verweilzeit
$\underline{\Omega}$	Diagonalmatrix im Optimierungsverfahren nach Marquart
ϕ	Kreislaufverhältnis
$\underline{\Sigma}$	Kovarianzmatrix

Indizes:

0	Index für Ausgangsvariable, Zulauf
ex	Index für experimentell ermittelte Größen
ist	Istwertindex
k	Iterationsindex
l	Modellindex
max	Maximalwert
min	Minimalwert
soll	Sollwertindex
^	Schätzwert

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
1. Grundgleichungen für den Kreislaufreaktor	7
2. Mindestkreislaufverhältnis für den Fall der CO-Oxidation (nach Luft und Herbertz)	9
3. Ablaufschema der Führungsregelung	17
4. Systemmatrizen der Zustandsgleichung für den Fall der CO-Oxidation	19
5. Ablaufschema der Störungsregelung	21
6. Regelverhalten bei einem Sollwertsprung ($0.005 \rightarrow 0.015$, $C_f = 0.9$)	23
7. Regelverhalten bei einem Sollwertsprung ($0.005 \rightarrow 0.015$, $C_f = 0.8$)	24
8. Verhalten der Störungsregelung ($x_{\text{soll,co}} = 0.005$, $\sigma_q^2/\sigma_v^2 = 1/3$)	25
9. Closed-loop-Schema der sequentiellen Versuchsplanung	32
10. Vertrauensbereiche der Parameter im zweidimensionalen Fall	49
11. Schema der Versuchsanordnung für die CO-Oxidation	55
12. Photographie der Versuchsanordnung	56
13. Oberteil des Kreislaufreaktors	58
14. Grundstruktur des Softwarekonzepts	62
15. Programme für den closed-loop-Betrieb	63
16. Erkennung der Stationarität	67
17. Programme zur Anlagensteuerung und Meßwerterfassung	72
18. Schnittstellen zwischen Rechner und Anlage	73
19. Programme zur Archivierung und Weiterverarbeitung der Daten	78
20. Ergebnis des Faktorplans zum Test von Dosierung und Analyse	86
21. gemessener Temperaturgradient über der Katalysatorschüttung	89
22. Anfahrverhalten des Katalysators	90
23. Zur Diskriminierung vorgeschlagene Modelle der CO-Oxidation	93
24. Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K) Lage der Versuchspunkte	95

	Seite
25. Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K) Verlauf der Varianzverhältnisse der Modelle	96
26. Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K) Verlauf der Quadratsummenminimierung	97
27. Versuchsplan nach Hunter und Reiner (433K) Antworten der Modelle ($x_{CO_2} = 0.04$)	98
28. Versuchspläne nach Box-Hill (a) und Buzzi-Ferraris (b) (433K) Lage der Versuchspunkte	100
29. Versuchspläne nach Box-Hill (a) und Buzzi-Ferraris (b) (433K) Varianzverhältnisse und a-post.-Wahrscheinlichkeiten p_1	101
30. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (463K) Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen	103
31. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (463K) Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten	104
32. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (473K) Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen	106
33. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (473K) Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten	107
34. Versuchsplan nach Box und Hill (473K) Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen	110
35. Versuchsplan nach Box und Hill (473K) Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten	111
36. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K) mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 1) Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen	113
37. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K) mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 1) Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten	114
38. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K) mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 2) Lage der Versuchspunkte und Verlauf der Modellvarianzen	115
39. Versuchsplan nach Buzzi-Ferraris (433K) mit Unterdrückung von Wiederholversuchen 2) Verlauf der Varianzverhältnisse und der a-post.Wahrscheinlichkeiten	116
40. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	119
41. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von CO - und CO_2	120

	Seite
42. Aktivitätsverhalten des Katalysators	122
43. Nichtlineare Vertrauensbereiche für Modell 3	125
44. Nichtlineare Vertrauensbereiche für Modell 2 ($n=4$)	126
45. Nichtlineare Vertrauensbereiche für Modell 2 ($n=7$)	127
46. Apparatur zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung	137
47. Impulsantwort des Gesamtsystems	138
48. Impulsantwort des Reaktors (WLD-Verhalten abgezogen)	141

Literaturverzeichnis

- /1/ A.G. Abilow
The Principles of Construction and Architectures of
Automatic Experiment System for Investigation and
Development of Chemico-Engineering Processes,
C.A.C.E. 1979, 12th Symposium on Computer Applications
in Chemical Engineering, Montreux Casino, April 8-11
1979
- /2/ M.B. Ajinkya, W.H. Ray, G.F. Froment,
On-Line Estimation of Catalyst Activity Profiles in
Packed-Bed Reactors Having Catalyst Decay,
Ind.Eng., Process Des. Develop., 13, no.2, 1974, 107
- /3/ P.C. Badavas,
Direct-Synthesis and Adaptive Controls,
Chem. Engng., 91, feb. 6, 1984, 99
- /4/ W. Bär, W. Ruppert
Chem.-Ing.-Techn., 53, 1981, 446
- /5/ Y. Bard, L. Lapidus,
Kinetics Analysis by Digital Parameter Estimation,
Catal. Rev., 2(1), 1968, 67
- /6/ Y. Bard,
Nonlinear Parameter Estimation,
Acad. Press, New York, 1974
- /7/ J.V. Beck, K.J. Arnold,
Parameter Estimation in Engineering and Science,
Wiley and Sons, New York 1977
- /8/ J.M. Berty,
Testing Commercial Catalysts in Recycle Reactors,
Catal.Rev.-Sci.Eng. 20 (1), 1979, 75
- /9/ J.M. Berty,
Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies,
Chem. Eng. Prog., 70, 1974, 78
- /10/ R.J. Bibbero,
Microprocessors in Instruments and Control,
Wiley, 1977
- /11/ E. Bilgesü,
Ermittlung kinetischer Parameter im Kreislaufreaktor mit
kontrollierten Gaskonzentrationen,
Dissertation, München, 1978
- /12/ I.F. Boag, D.W. Bacon, J. Downie
Using a Statistical Multiresponse Method of Experimental
Design in a Reaction Network Study
Can.J.Chem.Engng., 56, June 1978, 389
- /13/ W. Böck,
Modellierung komplexer heterogenkatalytischer Reaktionen
in Wirbelschichten am Beispiel der Äthanoldehydratisie-
rung,
Dissertation, Erlangen, 1984
- /14/ G.E.P. Box, W.J. Hill,
Discrimination Among Mechanistic Models,
Technometrics, 9(1), 1967, 57
- /15/ G.E.P. Box, W.G. Hunter,
The Experimental Study of Physical Mechanisms,

- Technometrics, 7(1), 1965, 23
- /16/ G.E.P. Box, W.G. Hunter,
Sequential Design of Experiments for Nonlinear Models,
Proc. IBM Sci. Comp. Symp. Statistics (1965), 113
- /17/ G.E.P. Box, H.L. Lukas,
Design of Experiments in Nonlinear Situations
Biometrika 46 (1959), 77
- /18/ S. Brandt,
Datenanalyse mit statistischen Methoden und
Computerprogrammen,
B.I. Wissenschaftsverlag, 2. Auflage, 1981
- /19/ M.I. Brittan, H. Bliss, C.A. Walker,
Kinetics of the Hopcalite-Catalyzed Oxidation of Carbon
Monoxide,
AIChE J., 16, no.2, 305
- /20/ R. Broucek,
Falsification of Kinetic Parameters by Incorrect
Treatment of Recirculation Reactor Data,
Chem.Eng.Sci., 38, (1983), 1349
- /21/ R. Broucek,
Programmbeschreibungen,
Institut für techn. Chemie I, Universität Erlangen
- /22/ R. Broucek, G. Emig, H. Hofmann,
Rechnergesteuerter Kreislaufreaktor für kinetische
Untersuchungen
Chem.-Ing.-Tech., 56, no. 3, 1984, 236
- /23/ G. Buzzi-Ferraris, P. Forzatti,
A New Sequential Experimental Design Procedure for
Discrimination among Rival Models
Chem.Eng.Sci. 38, no. 2, 1983, 225
- /24/ G. Buzzi-Ferraris, P. Forzatti, G. Emig, H. Hofmann,
Sequential Experimental Design for Model Discrimination
in the Case of Multiple Responses
Chem. Eng. Sci., 39, no. 1, 1984, 81
- /25/ G. Buzzi-Ferraris, G. Donati,
Analysis of the Kinetic Models for the Reaction of
Synthesis of Methanol,
Ing. Chim. Ital., 7, no. 4, 1971, 53
- /26/ G. Buzzi-Ferraris
The Simpson Paradox in Model Discrimination
Ing. Chim. Ital., 15, no. 1-2, 1979, 10
- /27/ L. Caldwell,
An Improved Internal Gas Recirculation Reactor for
Catalytic Studies,
Appl. Cat., 8, 1983, 199
- /28/ J.J. Carberry,
Designing Laboratory Catalytic Reactors
Industrial and Engineering Chemistry, 56, 1964, 39
- /29/ G.M. Come,
The Use of Computers in the Analysis and Simulation of
Complex Reactions
in Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 24,
Modern Methods in Kinetics,
Elsevier Scientific Publishing Comp., 1983

- /30/ W.C. Connor, C.O. Bennett
Carbon Monoxide Oxidation on Nickel Oxide
J. Catal., 41, 1976, 30
- /31/ G. Donati, G. Buzzi-Ferraris
Experience with an Algorithm for Model Fitting and
Discrimination,
Quaderni dell'Ing. Chim. Ital., 8, no. 7-8, 1972, 183
- /32/ L.K. Doraiswamy, D.G. Tajbl,
Laboratory Catalytic Reactors,
Marcel Dekker Inc., 1975
- /33/ H.D. Dreyer, G. Luft,
Treibstrahlreaktor zur Untersuchung von heterogenkatalysierten Reaktionen
Chemie-Technik, 11, no. 9, 1982, 1061
- /34/ H.D. Dreyer,
Untersuchung des stationären und dynamischen Verhaltens einer heterogen-katalytischen Reaktion in Kreislaufreaktoren,
Dissertation, Darmstadt, 1980
- /35/ K.H. Ebert, P. Deuflhard, W. Jäger,
Modelling of Chemical Reaction Systems,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981
- /36/ E. Eckert, V. Hlavacek, M. Marek,
Catalytic Oxidation of CO on CuO/Al₂O₃, I und II,
Chem. Engng. Comm., 1, 1973, 89 und 95
- /37/ B. Egerer, U. Hoffmann, H. Hofmann,
Bemerkungen zur Theorie kontinuierlich betriebener Kreislaufreaktoren,
VT, 11, no. 3, 1977, 150
- /38/ D.J. Egly,
A Maximum-Likelihood Approach to Treating Error Variance Instability in Hougen-Watson Rate Models
Ind. Eng. Chem. Fundam., 21, 1982, 337
- /39/ G. Eigenberger,
Dynamik und Stabilität verfahrenstechnischer Prozesse,
Chem.-Ing.-Tech., 55, no. 7, 1983, 503
- /40/ G. Emig, U. Hoffmann, H. Hofmann,
DECHEMA Handbuch : Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle I und II,
Frankfurt 1975
- /41/ G. Emig, L.H. Hosten
On the Reliability of Parameter Estimates in a Set of Simultaneous Nonlinear Differential Equations
Chem.Engng.Sci., 29, 1974, 475
- /42/ G. Emig, M. Koepfner
Die Methode der Quasilinearisierung zur Ermittlung kinetischer Parameter
Chem.Eng.Sci., 29, 1974, 2339
- /43/ G. Emig, H. Hofmann,
Reaction Engineering. 5. Influence of Heat and Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis,
Int. Chem. Engng., 17, no. 1, 1977, 8
- /44/ W. Fischer,
Programmbeschreibung MOWE,
Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen

- /45/ M.A. Fahim, N. Wakao,
Parameter Estimation from Tracer Response Measurements,
The Chem. Engng. J., 25, 1982, 1
- /46/ O. Föllinger,
Lineare Abtastsysteme,
München, 1982
- /47/ G.F. Froment,
Model Discrimination and Parameter Estimation in
Heterogeneous Catalysis,
AIChE J., 21, no. 6, 1975, 1041
- /48/ G.F. Froment, K.B. Bischoff,
Chemical Reactor Analysis and Design,
Wiley, 1979
- /49/ A.A. Frost, R.G. Pearson,
Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen,
Weinheim 1964
- /50/ G.R. Gavalas, J.H. Seinfeld,
Sequential Estimation of States and Kinetic Parameters
in Tubular Reactors with Catalyst Decay,
Chem. Engng. Sci., 24, no. 4, 1969, 625
- /51/ E.D. Gilles,
Moderne Methoden der Meß- und Regelungstechnik und ihre
Bedeutung für die Automatisierung verfahrenstechnischer
Prozesse,
Chem.-Ing.-Tech., 55, no. 6, 1983, 437
- /52/ E.D. Gilles, H. Schuler,
Zur frühzeitigen Erkennung gefährlicher Reaktionszustän-
de in chemischen Reaktoren,
Chem.-Ing.-Tech., 53, no. 9, 1981, 673
- /53/ A. Golebiowski, K. Stolecki,
Eine Weiterentwicklung des gradientenfreien Reaktors,
Chem. Techn., 35, no. 10, 1983, 510
- /54/ C.D. Gregory, F.G. Young
Automated Recycle Reactors for Catalyst Evaluation
CEP, may 1979, 44
- /55/ J.C. Hamilton, D.E. Seborg, D.G. Fisher,
An Experimental Evaluation of Kalman Filtering
AIChE J., 19, no. 5, 1973, 901
- /56/ Hartmann, Lezki, Schäfer,
Statistische Versuchsplanung und -auswertung in der
Stoffwirtschaft,
VEB, Leipzig 1974
- /57/ G. Haupt, K. Schädlich,
Programmbeschreibung Zentraldepot-Optimierung (ZDO)
Erlangen 1975
- /58/ M. Herskowitz, C.N. Kenney,
CO Oxidation on Pt Supported Catalysts. Kinetics and
Multiple Steady States,
Can. J. Chem. Engng., 61, 1983, 194
- /59/ M.W. Heuckroth, J. L. Gaddy, L.D. Gaines,
An Examination of the Adaptive Random Search Technique,
AIChE J., 22, no. 4, 1976, 744
- /60/ D.M. Himmelblau,
Process Analysis by Statistical Methods,
Wiley 1970

- /61/ P.D.H. Hill,
A Review of Experimental Design Procedures for
Regression Model Discrimination,
Technometrics, 20, no. 1, 1978, 15
- /62/ W.J. Hill, W. G. Hunter, D.W. Wichern,
A Joint Design Criterion for the Dual Problem of Model
Discrimination and Parameter Estimation,
Technometrics 10, no. 1, 1968, 145
- /63/ U. Hoffmann, H. Hofmann,
Einführung in die Optimierung,
Weinheim 1971
- /64/ U. Hoffmann, K. Gerlach,
Chem.-Ing.-Techn., 48, 1976, 784
- /65/ H. Hofmann, G. Emig,
Frontiers in Chemical Engineering, 1, 1984, 39
- /66/ L.H. Hosten, G. Emig
Sequential Experimental Design Procedures for Precise
Parameter Estimation in Ordinary Differential Equations
Chem.Engng.Sci., 30, 1975, 1357
- /67/ L.H. Hosten
A Sequential Experimental Design Procedure for Precise
Parameter Estimation Based upon the Shape of the Joint
Confidence Region
Chem.Engng.Sci., 29, 1974, 2247
- /68/ T. Hsiang, P.M. Reilly,
A Practical Method for Discriminating among Mechanistic
Models,
- /69/ W.G. Hunter, W.J. Hill, T.L. Henson,
Designing Experiments for Precise Estimation of all or
some of the Constants in a Mechanistic Model
Can. J. Chem. Engng., 47, 1969, 76
- /70/ W.G. Hunter, R. Mezaki,
An Experimental Design Strategy for Distinguishing Among
Rival Mechanistic Models
Can. J. Chem. Engng., 45, 1967, 247
- /71/ W.G. Hunter, J.R. Kittrell, R. Mezaki,
Experimental Strategies for Mechanistic Modelling,
Trans. Instn. Chem. Engrs., 45, 1967, T146
- /72/ W. G. Hunter, A. M. Reiner,
Designs for Discriminating Between Two Rival Models,
Technometrics 7, no. 3, 1965, 307
- /73/ R. Isermann,
Digitale Regelsysteme,
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1977
- /74/ H.G. Jakob,
Rechnergestützte Optimierung statischer und dynamischer
Systeme,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1982
- /75/ A. Jones,
Spiral - A new Algorithm for non-linear Parameter
Estimation Using Least Squares,
The Comp. J., 13, no. 3, 1970, 301
- /76/ N. Kalogerakis, R. Luus,
Improvement of Gauss-Newton Method for Parameter
Estimation Through the Use of Information Index,

- Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, 1983, 436
- /77/ R.A. Klaus,
A Computer Based Methodology for regression and Experimental Design With Nonlinear Algebraic and Ordinary Differential Equation Multi-Response Models,
Dissertation, Zürich, 1981
- /78/ K. Klusacek, P. Schneider,
Stationary Catalytic Kinetics Via Surface Concentrations from Transient Data,
Chem. Engng. Sci., 37, no. 10, 1982, 1523
- /79/ J.C. Knepper, J.W. Gorman
Statistical Analysis of Constrained Data Sets
AIChE J., 26, no.2, 1980, 260
- /80/ M. Köppner,
Ermittlung kinetischer Parameter aus Integralreaktor-
daten,
Dissertation, Erlangen 1975
- /81/ P. Koeppel, C. Hamann
Ein Basic-Programm zur nichtlinearen Regressionsanalyse
Markt&Technik, Nr10, 6.3. 1981, 60
- /82/ V. Krebs,
Nichtlineare Filterung,
München, 1980
- /83/ R. Krokoszinski,
Konzentrationsregelung in Kreislaufreaktoren als Zugang
zur Reaktions- und Desaktivierungskinetik katalytischer
Mehrfachreaktionen,
Dissertation, Braunschweig, 1980
- /84/ K.Kürzinger,
Oxidative Dehydrierung von Isobutyraldehyd und
Isobuttersäure zu Methacrolein bzw. Methacrylsäure,
Dissertation, Erlangen 1983
- /85/ S. Kullback,
Information Theorie and Statistics,
Wiley and Sons, New York 1959
- /86/ B.C. Kuo,
Digital Control Systems,
Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1980
- /87/ N. Kuruoglu, W.F. Ramirez, D. E. Clough,
Distributed Parameter Estimation and Identification for
Systems with Fast and Slow Dynamics,
Chem. Engng. ci., 36, 1981, 1357
- /88/ F.P. Larmon, M.M. Gilbert, R.D. Dean,
A Distributed Control System for a Research Facility
Featuring Sampled Data, Feedforward and Cascade Control,
2nd World Congress on Chemical Engng., Paper No.16.03.02
(1981)
- /89/ P.L. Lee, R.B. Newell, J.B. Agnew,
A Comparative Study of Control Techniques Applied to an
Unstable Steady-State of a Chemical Reactor
Trans. I. Chem. E., 59, 1981, 105
- /90/ R.J. Litchfield, K.S. Campbel, A. Locke
The Application of Several Kalman Filters to the Control
of a Real Chemical Reactor,
Trans. I. Chem. E., 57, 1979, 113

- /91/ D.M. Liu, Z.L. Chao, Z.X. Huang, X.J. Wu,
A Sequential Procedure for Optimal Discrimination among
Rival Rate Models for the Reaction of Ammonia Synthesis
on 'A' Catalysts
Int. Chem. Engng., 20, no. 4, 1980, 654
- /92/ J. Lobdill,
Kalman Mileage Predictor-Monitor,
BYTE, July 1981, 230
- /93/ A. Löwe,
Strategien kinetischer Experimente mit desaktivierenden
Katalysatoren,
Chem.-Ing.-Tech. 52, no. 10, 1980, 777
- /94/ A. Löwe
Laborreaktoren für heterogene Gasreaktionen -
Neue Entwicklungen
Chem.-Ing.-Tech., 51, no. 8, 1979, 779
- /95/ A. Löwe,
A Note on the Separability of Catalytic Rate Equations
Chem. Engng. Sci., 37, no. 6, 1982, 944
- /96/ A. Löwe, E. Bilgesü
Kinetics of Reaction and of Reactivity Change of a Gas-
Solid Reaction in a Recycle Reactor with Variable Feed
Chem.Engng.Sci., 35, 1980, 1307
- /97/ A. Löwe, M. Asal,
Fehlerfortpflanzung in gekoppelten linearen Reaktions-
systemen isosystematischen kinetischen Messungen,
Chem.-Ing.-Tech., 55, no. 12, 1983, 969
- /98/ G.Luft, H.-A. Herbertz
Zur Auslegung von Kreislaufapparaturen für reaktionski-
netische Messungen
Chemie-Ing.-Techn., 41, no. 11, 1969, 667
- /99/ W.L. Luyben,
Process Modelling, Simulation and Control for Chemical
Engineers,
Tokyo 1973
- /100/ J. Mandler, R. Lavie, M. Sheintuch,
An Automated Catalytic System For The Sequential Optimal
Discrimination Between Rival Models,
Chem.Eng.Sci. 38, 1983, 979
- /101/ D.W. Marquardt,
An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear
Parameters,
J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 1963, 431
- /102/ D.L. Martin, J.L. Gaddy,
Process Optimization with the Adaptive Randomly Directed
Search,
AIChE Symposium Series : Computer-Aided Process Design
and Analysis, 1982
- /103/ T. Matsuura, M. Kato
Concentration Stability of the Isothermal Reactor
Chem.Engng.Sci., 22, 1967, 171
- /104/ D.D. McLean, D.W. Bacon, J. Downie
Statistical Identification of a Reaction Network Using
an Integral Plug Flow Reactor
Can.J.Chem.Engng., 58, oct. 1980, 608

- /105/ D.D. McLean, D.J. Pritchard, D.W. Bacon, J. Downie,
Singularities in Multiresponse Modelling,
Technometrics, 21, no. 3, 1979, 291
- /106/ M.L. Michelsen,
A Least-Squares Method for Residence Time Analysis,
Chem. Eng. J., 4, 1972, 171
- /107/ O.P. Miller,
Die automatische Planung und Auswertung von Versuchen
zur Entwicklung mechanischer Modelle chemischer
Reaktionen,
Dissertation, Zürich, 1976
- /108/ D.C. Montgomery, E.A. Peck,
Introduction to Linear Regression Analysis,
Wiley, 1982
- /109/ D.E. Mears,
Tests for Transport Limitations in Experimental
Catalytic Reactors,
Ind. Eng. Process Des. Dev., 10, no. 4, 1971, 541
- /110/ J. Nelles, H. Jankowski, R. Adler, B. Kubias, C. Salzer
Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktions-
technischen Untersuchung heterogen-gaskatalytischer
Prozesse
Chem.Techn., 30, no. 11, 1978, 555
- /111/ S. Park, D.M. Himmelblau,
Fault Detection and Diagnosis via Parameter Estimation
in Lumped Dynamic Systems
Ind. Eng. Process Des. Dev., 22, no. 3, 1983, 483
- /112/ Peasaran, Slater,
Dynamic Regression: Theory and Algorithms
Wiley, 1980
- /113/ B. de B. Pereira,
Discriminating among Separate Models : A Bibliography,
Int. Stat. Rev., 45, 1977, 163
- /114/ C.J. Pereira, A. Varma
Stability of Steady States and Transient Behavior for a
Non-Isothermal Bimolecular Langmuir-Hinshelwood Reaction
Chem.Eng.Sci., 34, 1979, 1187
- /115/ M.J.D. Powell,
Nonlinear Optimization 1981,
Academic Press, 1982
- /116/ K. Probst, K. Wohlfahrt,
Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizien-
ten in porösen Systemen,
Chem.-Ing. Techn., 51, 1979, 737
- /117/ D.J. Pritchard, D.W. Bacon,
Potential Pitfalls in Model Discrimination,
Can.J.Chem.Engng., 52, feb. 1974, 103
- /118/ D.J. Pritchard, J. Downie, D.W. Bacon,
Further Considerations of Heteroscedasticity in Fitting
Kinetic Models,
Technometrics, 19, no. 3, 1977, 227
- /119/ H.F. Rase,
Chemical Reactor Design for Process Plants,
Wiley, 1977

- /120/ J. Rathousky, E. Kira, V. Hlavacek,
Experimental Observations of Complex Behavior in the
Catalytic Oxidation of CO on Pt/Alumina Catalyst,
Chem. Engng. Sci., 36, 1981, 776
- /121/ P.M. Reilly, G.E. Blau,
The Use of Statistical Methods to Build Mathematical
Models of Chemical Reacting Systems,
Can.J.Chem.Engng., 52, jun. 1974, 289
- /122/ P.M. Reilly,
Statistical Methods in Model Discrimination,
Can.J.Chem.Engng., 52, april 1970, 168
- /123/ D.W.T. Rippin, L.M. Rose, C. Schifferli
Non-Linear Experimental Design with Approximate Models
in Reactor Studies for Process Development
Chem.Engng.Sci., 35, 1980, 356
- /124/ D.W.T. Rippin
The Recycle Reactor as a Model of Incomplete Mixing
I&EC Fundam., 6, no. 4, nov. 1967, 488
- /125/ S.Sattelberger,
Aufbau, Inbetriebnahme und Erprobung eines gradienten-
losen Kreislaufreaktors mit Innenkreislauf (CO-Oxida-
tion),
Dissertation, Erlangen 1979
- /126/ C.C. Schifferli,
Ein integriertes, rechnergesteuertes System zur
Datenerfassung, Versuchsplanung und -durchführung für
die chemische Prozessentwicklung,
Dissertation, Zürich, 1979
- /127/ H.Schlitt,
Regelungstechnik in Verfahrenstechnik und Chemie
Vogel-Verlag, 1978
- /128/ A. Schöne,
Prozeßrechnersysteme,
Hanser Verlag, München Wien, 1981
- /129/ H.-P. Schwefel,
Numerische Optimierung von Computermodellen mittels der
Evolutionsstrategie,
Birkhäuser Verlag, Basel Stuttgart, 1977
- /130/ J.H. Seinfeld, L. Lapidus,
Mathematical Methods in Chemical Engineering, Vol. 3,
Prentice-Hall Inc., Englewood, 1974
- /131/ S. Singh, M.S. Rao,
Parameter Estimation and Model Discrimination in Multi-
Response Models,
Indian Chem. Eng., 23, no. 2, 1981, 19
- /132/ A.W. Smith,
Oxidation of Carbon Monoxide on Copper Catalysts,
J. Catal., 4, 1965, 172
- /133/ C.L. Smith
Fundamentals of control theory
Chem. Engng. oct. 15, 1979, 11
- /134/ F.B. Smith, D.F. Shanno,
An Improved Marquardt Procedure for Nonlinear
Regressions,
Technometrics, 13, no. 1, 1971, 63

- /135/ J.P. Sörensen,
Simulation, Regression, and Control of Chemical Reactors
by Collocation Techniques,
Lyngby, 1982
- /136/ J.A. Spriet, G.C. Vansteenkiste,
Computer-Aided Modelling and Simulation,
Academic Press, London, 1982
- /137/ D. Stöckle,
Design of Information Structures for the Data Processing
System in an Analytical Laboratory,
C.A.C.E. 1979, 12th Symposium on Computer Applications
in Chemical Engineering, Montreux Casino, April 8-11
1979
- /138/ L.G. Svintsova, G. I. Golodets, V.V. Shimanovskaya,
The Kinetics and Mechanism of Carbon Monoxide Oxidation
on Titanium Dioxide,
Kinetika i Kataliz, 21, no. 6, 1980, 1469
- /139/ M.O. Tarhan,
Catalytic Reactor Design,
Mc-Graw Hill, 1983
- /140/ S.G. Tzafestas,
Distributed Parameter Control Systems,
Pergamon Press 1982
- /141/ S. Wedel, Villadsen,
Falsification of Kinetic Parameters by Incorrect
Treatment of Recirculation Reactor data,
Chem.Eng.Sci., 38, (1983), 1346
- /142/ V.W. Weekman,
Laboratory Reactors and their Limitations,
AIChE J., 20, no. 5, 1974, 833
- /143/ M. Wulff,
Regelung der Gasdosierung eines Kreislaufreaktors mit
dem Siemens Prozeßrechner 330,
Diplomarbeit, Institut für Mathematische Maschinen und
Datenverarbeitung (IV), Erlangen 1979
- /144/ E.R. Ziegel, J.W. Gorman,
Kinetic Modelling With Multiresponse Data,
Technometrics, 22, no. 2, 1980, 139

Lebenslauf

Name : Reinhard Broucek
Geburtstag/-ort : 25.1.1953 in Greding/Kreis Roth
Eltern : Walter Broucek
Hildegard Broucek, geb. Fendl
Familienstand : ledig

1959 - 1964 Volksschule in Nürnberg
1964 - 1973 Richard Willstätter-Gymnasium Nürnberg
1973 Abitur
1973 - 1979 Studium des Chemieingenieurwesens an der
Universität Erlangen-Nürnberg
1979 Diplom
7/1979 - 1/1982 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für technische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg
seit 16.1.1982 wissenschaftlicher Assistent am oben
genannten Institut

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen